Tome 53 N° 1 Janvier 1956

Revue mensuelle



JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Directeur : René AUDUBERT

Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique :
J. TIMMERMANS
35, avenue Émile Van Becelaere
BOISTFORT-LES-BRUXELLES

Secrétaire pour la France :
G. EMSCHWILLER
10, rue Vauquelin
PARIS (Ve)

Secrétaire pour la Suisse :
E. BRINER
École de Chimie
GENÈVE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publications mensuelles (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1956

(Frais d'envoi compris).

France	4.000 francs
Étranger	5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France	3.000 francs
Étranger	4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tel. : ODÉ. 81-95.

Réglements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Comptes chèques postaux, Paris, No 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Compte chèques postaux 61-31

SIXIÈME SYMPOSIUM INTERNATIONAL SUR LA COMBUSTION

Le 6e Symposium international sur la Combustion aura lieu du 19 au 25 août 1956 à l'Université Yale, à New-Haven (Connecticut, U. S. A.) sous les auspices du « Combustion Institute ».

Les principales questions qui seront traitées sont les suivantes :

Évaporation et combustion des gouttelettes et des combustibles vaporisés ; inflammation, inflammabilité, structure et propagation des flammes laminaires et turbulentes ; réactions à grande vitesse, détonation ; ondes de choc ; stabilisation des flammes ; combustibles solides ; explosifs, agents propulsifs solides ; instabilité dans les chambres de combustion ; techniques expérimentales ; applications de la combustion (moteurs, turbines à gaz ; synthèses et traitements physiques par voie de combustion ; extinction des flammes).

Les sommaires des communications (500 à 1 000 mots) en triple exemplaires (double interligne) devront parvenir au *Combustion Institute (200 Alcoa Building, Pittsburgh 19, Penn. U. S. A.)* avant le 1er mars 1956 Les mémoires (moins de 4 000 mots), en triple exemplaires également (double interligne), devront parvenir avant le 1er mai 1956.

Pour les inscriptions et pour tous renseignements complémentaires s'adresser :
au Professeur P. LAFFITTE, 1, rue Victor-Cousin, Paris, Ve.

CONGRÈS INTERNATIONAL DE CATALYSE

sous le parrainage de :
The Catalysis Club of Philadelphia
The Catalysis Club of Chicago
The National Science Foundation
The University of Philadelphia

Philadelphie, Pa., 10-14 Septembre 1956.
Présidents d'honneur :
Mr. Eugene J. HOUDRY
Sir Eric RIDEAL
Prof. H.S. TAYLOR

Le CONGRÈS INTERNATIONAL DE CATALYSE se propose de rassembler les savants du plus grand nombre possible de pays et d'écoles de pensée, pour leur donner l'occasion d'échanger leurs idées et leurs opinions. Le Congrès disposera de crédits et pourra offrir une assistance financière limitée aux savants invités.

Quatre symposia principaux sont prévus, chacun d'eux traitant d'une catégorie de sujets :

1°) **Chimie et Physique des Catalyseurs Solides** (Structure du catalyseur, Phénomènes de transfert d'électrons dans les solides, Empoisonnement, Cinétique des réactions).

2°) **Catalyse Homogène et questions connexes** (Catalyse par Radicaux, Catalyse par Ions, Biocatalyse, Catalyse et Radiation, Photosynthèse).

3°) **Chimie de Surface et sa relation avec la Catalyse** (Corrosion, Flottation, Adsorption, Colloïdes).

4°) **Techniques et Technologie de la Catalyse** (Techniques de Laboratoire pour l'étude des réactions, préparation des Catalyseurs, Réactions catalytiques d'importance technologique).

L'objectif du Congrès n'étant pas de discuter d'une manière complète d'un des sujets principaux des symposia, tout l'effort devra porter vers la publication de la corrélation entre les différents catalyseurs et les phénomènes catalytiques.

Toutes les communications sur ce programme seront mises en circulation sous la forme de preprints et seuls de brefs résumés seront présentés aux séances pour laisser à la discussion le maximum d'occasions et de temps. Quelques sujets principaux seront présentés sous forme de conférences plus détaillées par des orateurs invités.

Les langues officielles du Congrès seront l'Anglais, le Français et l'Allemand.

Les auteurs de communications sont priés de fournir les titres et un résumé en deux cents mots de leurs communications au plus tard le 1er Janvier 1956. La communication complète devra être transmise pour impression des preprints avant le 1er Mars 1956. Toutes les communications envoyées pour être présentées au Congrès seront soumises à un comité avant acceptation.

Il est projeté de publier sous la forme d'un livre les compte rendus des séances du Congrès. Les suggestions seront mises prochainement à la disposition des auteurs en ce qui concerne la forme de présentation des communications.

La correspondance relative au programme doit être adressée au Dr A. FARKAS, Chairman, Program Committee, International Congress on Catalysis, Barrett Division, Allied Chemical & Dye Corporation, S. Ridgeway Avenue, GLENOLDEN, Pennsylvania (U.S.A.). Toutes les autres communications doivent être adressées au Dr H. HEINEMANN, Executive Secretary, International Congress on Catalysis, c/o Houdry Process Corporation, P. O. Box 427, MARCUS HOOK, Pennsylvania (U.S.A.).

Les demandes de fonds pour assister au Congrès doivent être adressées au Professeur K. A. KRIEGER, University of Pennsylvania, PHILADELPHIA 4, Penna.

ÉDITIONS DU
CENTRE NATIONAL de la RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Journal des Recherches du Centre National de la Recherche Scientifique, publication trimestrielle.
Abonnement annuel : France........... 1.200 fr. — Étranger........... 1.500 fr.

VENTE : Laboratoires de Bellevue, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (Seine-et-Oise).

Groupe Français des Argiles, comptes rendus annuels des réunions d'études.
Tomes I à V ronéotypés .... 250 fr. (prix du tome).
Tome IV (1954) imprimé .... 400 fr.

II. PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

Mlle CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*................ 300 fr.
FRANCON : *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel*...................... 1.000 fr.
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire*.. 200 fr.
SURUGUE : *Techniques générales du Laboratoire de Physique.* Tome I (1re édition épuisée; une 2e édition est en préparation)............
Tome II broché...................... 1.800 fr.
cartonné................. 2.000 fr.
Tome III broché..................... 2.700 fr.
cartonné................. 3.000 fr.
TERROINE : *La synthèse protéique*.. 3.200 fr.
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique*.............................. 400 fr.

III. COLLOQUES INTERNATIONAUX

II. Hauts polymères.. 400 fr.
III. Spectres moléculaires.. 750 fr.
V. Échanges isotopiques et structure moléculaire........................ 700 fr.
XX. La combustion du carbone.. 1.800 fr.
XXXVII. Les machines à calculer et la pensée humaine....................... 2.000 fr.
XXXVIII. Particules fondamentales et noyaux............................... 1.800 fr.
XXXIX. Électrolyse .... 1.500 fr.
LIII. Étude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques........... 1.800 fr.
LIV. Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs.................. en préparation
LVI. La chimie et la physicochimie des réactions d'hydroxycarbonylation............. en préparation

IV. COLLOQUES NATIONAUX

II. Atomes et molécules pour études radioélectriques........................ 300 fr.
X. La structure chimique des protéines................................. 500 fr.
X. La chimie des hautes températures.................................. en préparation

V. LES LABORATOIRES DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Centre d'Études de Chimie Métallurgique................................ 600 fr.
Le Laboratoire souterrain de Moulis................................... 230 fr.

VENTE : Service des Publications du Centre National de la Recherche Scientifique, 13, quai Anatole-France, Paris (VIIe)-C.C.P. : Paris 9061-11. Téléphone : INValides 45-95.

Le Gérant : M. CHATELET.

COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du 23 février 1955

MATHIEU Marcel. — **La polymérisation en émulsion.**

— Rôle catalytique de l'émulsionnant,

— Aperçu sur les réactions de synthèses de polymères en biologie.

Les réactions de polymérisation.

Les réactions de polymérisation sont essentiellement celles que présentent les molécules possédant des atomes liés par des liaisons doubles ou triples. Du point de vue cinétique ces réactions sont des « réactions en chaîne ». Le processus primaire en est la formation d'un noyau particulièrement actif : c'est la phase « d'initiation ». La formation d'un tel noyau est un événement de faible probabilité. L'initiation de la réaction est suivie de la « phase de croissance » qui correspond à un développement de réactions rapides. Une molécule de polymère est formée lorsqu'intervient un processus de « rupture de chaîne des réactions ». En général, on facilite la réaction d'initiation en créant un germe initiateur d'une chaîne à l'aide d'une molécule particulièrement instable. Ce germe est formé avec une énergie relativement faible et, par sa réaction sur le monomère organique, il amorce la chaîne des réactions de croissance. Ces corps ajoutés dits « initiateurs de réaction » sont retrouvés sous la forme d'un chaînon dans chaque molécule du produit polymère final.

Dans de nombreuses synthèses de polymères, l'opération se fait en milieu aqueux dans lequel le monomère, non soluble dans l'eau, est maintenu en émulsion. La stabilité de l'émulsion est assurée grâce à l'addition d'un « émulsionnant » qui est toujours un composé polaire à chaîne paraffinique longue, du type « savon ». L'initiateur est le plus souvent soluble dans l'eau et appartient donc à la phase aqueuse. Le polymère est obtenu sous forme de « lait » c'est-à-dire sous forme d'une émulsion dans l'eau, émulsion qui est stable grâce à la présence de l'émulsifiant qui a d'abord servi à assurer la dispersion du monomère.

On a longtemps pensé que le rôle de l'émulsifiant était seulement un rôle de « protecteur » assurant la stabilité des émulsions, mais, petit à petit, il est apparu que *l'émulsifiant prenait une part active à la polymérisation elle-même.* Ce sont les travaux de HARKINS aux U.S.A. et de MEDVEDEV en U.R.S.S. qui conduisirent à cette idée d'une action catalytique de l'émulsifiant. L'émulsifiant, avec *sa structure organisée* dans la solution aqueuse et aux interfaces de la phase aqueuse et des micelles, apporterait le facteur géométrique que les travaux de BEECK et ses collaborateurs, et ceux de GWATHMEY, ont permis de reconnaître aux structures cristallines des métaux utilisés comme catalyseurs dans les réactions de transformation des carbures d'hydrogène.

Les travaux de HARKINS, *de* MEDVEDEV *et de* LETORT.

La naissance d'une chaîne se fait essentiellement dans l'intérieur d'une micelle de savon, c'est-à-dire là où la concentration en monomère est la plus forte et où se trouvent des molécules d'initiateur. HARKINS a étudié comment se fait le transport du monomère à partir des gouttes de l'émulsion vers les centres de polymérisation et comment grossissent ces centres jusqu'à être des gouttes d'émulsion du polymère. La comparaison faite par HARTLEY entre la marche d'une polymérisation en solution micellaire de savon et de la même réaction dans l'eau, en l'absence de tout émulsionnant, révèle le rôle catalytique joué par le savon. Ce rôle apparaît d'après HARTLEY comme un rôle *d'ordonnateur.* Grâce à l'émulsionnant, est fixé le point de démarrage de la réaction (cela du fait d'une accumulation particulière de matière première); ensuite est réglé le passage du monomère aux lieux où la réaction se développe. En même temps d'ailleurs est « protégée » la masse du polymère formé et son développement peut s'opérer régulièrement.

D'après les travaux de MEDVEDEV en U.R.S.S., il semble que le rôle de l'émulsionnant ne se borne pas à celui d'un ordonnateur mais soit celui d'un véritable *organisateur.* MEDVEDEV a d'abord étudié la polymérisation dans des solutions aqueuses en l'absence de gouttelettes de monomère au départ. Ensuite seulement il étudia le cas des émulsions.

Dans des expériences au cours desquelles on assure d'une manière continue la saturation de la phase aqueuse en isoprène, MEDVEDEV a observé que la vitesse de polymérisation est constante pour une teneur en savon donnée; autrement dit, la disparition du savon de la solution (celui-ci se portant à la surface des gouttelettes de polymère) et l'enrichissement de la solution en polymère ne perturbent en rien la vitesse. En outre, MEDVEDEV observe que la surface totale des particules du polymère reste constante pendant tout le développement du processus. Cette notion de surface étant généralisée à celle des micelles dès l'origine de la réaction, la constante de cette surface s'explique par le fait qu'une quantité donnée d'émulsifiant recouvre une surface déterminée. Le rapprochement du fait que la vitesse de polymérisation est constante, en même temps que la surface, conduit à la conclusion que tout le processus d'activation, de développement et de rupture des chaînes s'effectue *à la surface des couches* de savon étalées sur les surfaces des particules du polymère.

Dans l'étude des systèmes plus complexes, où il y a au départ des gouttelettes de monomère, les conclusions sont les mêmes, à savoir que *la polymérisation s'effectue sur la surface des particules du polymère dans la zone des couches adsorbées de savon.* On ne peut faire autrement que de penser au caractère propre des couches adsorbées de savons servant de membrane aux globules qui se maintiennent en émulsion dans l'eau : ce caractère est *l'organisation, l'ordre cristallin des molécules formant ces couches*; cet ordre est également celui qui caractérise la structure des micelles dissolvant du monomère.

L'influence d'une organisation cristalline pour faciliter une réaction de polymérisation est clairement mise en évidence dans une étude poussée de M. LETORT et ses collaborateurs, DUVAL, ROLLIN, PETRY, MATHIS et RICHARD sur la polymérisation de l'acétaldéhyde à partir de cristaux du monomère. Lorsque du monomère est cristallisé et que l'on cherche à le fondre (point de solidification — 123°,5 C), on observe la polymérisation de l'acétaldéhyde. Celle-ci se fait à partir de molécules d'acide peracétique disséminées dans les cristaux et formées par action de rayonnement ultraviolet. Par ailleurs, dans le cristal, dont la structure a été déterminée par RICHARD, le long de l'axe suivant lequel se développent les cristaux, les molécules sont placées de telle sorte qu'il suffit d'envisager une faible translation suivie d'une très faible rotation pour amener ces molécules à la place qu'elles occupent

dans une chaîne de polymère. Dans l'étude cinétique très poussée qu'il fit de la réaction dans des conditions les plus diverses, MATHIS montre que la cristallisation du monomère n'est pas une condition nécessaire à la polymérisation; cependant il souligne le « rôle exceptionnel de la cristallisation ». Ce rôle serait essentiellement « de modifier la cinétique de l'acte d'initiation, de faciliter la propagation et d'empêcher toute réaction de rupture des chaînes de polymérisation ». C'est bien là un rôle que l'on assigne en général au catalyseur d'une réaction.

Les réactions de synthèse biologique.

Cette étude du rôle catalytique joué par un élément d'ordre invite tout naturellement à considérer les réactions biologiques dont beaucoup consistent en la synthèse de polymères. Le développement d'un virus tel le virus de la mosaïque du tabac, la formation d'un poil de coton, les réactions que l'on étudie pour rendre compte de l'immunologie, le peu que l'on a découvert sur l'action des sulfamides ou des antibiotiques, la multiplication cellulaire à partir d'un germe dont le constituant essentiel est un acide nucléique, bien qu'étant encore des phénomènes extrêmement complexes dont tous les mécanismes sont loin d'être compris, n'apparaissaient pas néanmoins comme fondamentalement différents du phénomène d'amorçage d'une solution sursaturée par un « germe cristallin ». Cette réaction de cristallisation sous l'influence de l'élément d'ordre apporté par le germe est certainement la plus simple réaction catalytique que l'on puisse rencontrer. Et, dans les réactions biologiques qui ont été évoquées, il ne semble pas que l'on ait, au fond, autre chose que la notion de germe telle que PASTEUR, cristallographe, l'a définie et utilisée dans ses travaux de biologie. Cette notion est allée aujourd'hui jusqu'à comprendre des éléments aussi petits que les molécules elles-mêmes, ou même des groupements d'atomes.

Mais la difficulté d'explication des réactions biologiques peut se présenter s'il s'agit de chercher à savoir comment est apparue ce qu'on appelle la « vie ». Il est alors extrêmement intéressant de se reporter au mémoire de J. D. BERNAL intitulé *Physical Basis of Life.* Si les réactions de photosynthèse peuvent être imaginées pour fournir une certaine masse de matières premières sous la forme de molécules simples, on imagine assez mal la formation de polymères à partir de ces matériaux dispersés dans le milieu réactionnel constitué par les océans. J. D. BERNAL remarque que *la concentration* des matériaux de base peut être réalisée dans des lagunes, dans des mares se trouvant aux bords des côtes. En outre, dans ces lagunes se rassemblent des minéraux constituant les limons, et plus spécialement les argiles. Les argiles ont un pouvoir absorbant tout particulier. En outre ce pouvoir absorbant est sélectif : aussi les produits de photosynthèse ont pu être absorbés et protégés vis-à-vis des agents dégradants. En outre les argiles, grâce à leur structure, ont pu être les initiateurs d'une *organisation* des produits fixés, donc de nouvelles synthèses et en particulier de synthèses de polymères. Des particules de quartz peuvent ainsi être imaginées à l'origine des synthèses asymétriques par suite d'une absorption sélective.

Un autre rapprochement peut être fait, bien que pour l'instant on ne voit pas trop comment l'intégrer aux principes dégagés dans ce qui précède. Les travaux de HARKINS et de MEDVEDEV ont permis de reconnaître le rôle organisateur joué par les micelles d'émulsifiant et la couche monomoléculaire formée par l'émulsifiant sur les gouttelettes constituant le lait d'un polymère de synthèse. On ne peut s'empêcher de comparer cette couche à une membrane cellulaire composée en grande partie de lipoïdes. Dans une cellule vivante, c'est certainement au voisinage de la membrane que se trouve l'ordonnance la plus parfaite et cela grâce à la nécessité d'organisation des molécules polaires à chaînes paraffiniques constituant les lipoïdes en présence d'une phase aqueuse. Cette nécessité d'organisation n'est autre que la propriété essentielle des édifices moléculaires ayant un groupement polaire et un encombrement correspondant à une chaîne paraffinique de C_{12} à C_{18}.

En conclusion, qu'il s'agisse de la synthèse de polymères dans les cuves de réaction des industries du caoutchouc, de la formation du latex dans l'hévéa, des premiers polymères qui se sont faits sur les lits d'argiles dans les lagunes d'une terre surchauffée, ou des réactions sans à-coups qu'on a appelées « réactions topochimiques » et qui caractérisent les réactions de synthèses biologiques, on est en présence des mêmes phénomènes fondamentaux que DEVAUX a observés sur sa cuve si simple.

Séance du 9 mars 1955

DOGNON André et Mlle SIMONOT Yvonne. — **Importances de diverses conditions expérimentales dans l'action des ultra-sons. Conséquences pratiques et théoriques.**

En utilisant comme test l'action hémolysante, l'oxydation de l'iodure de potassium, ou simplement le repérage du seuil de cavitation, on constate que l'effet des ultra-sons peut dépendre considérablement de circonstances expérimentales généralement négligées : forme du vase d'expérience, nature des parois, nature de l'environnement, de la surface, hauteur (à $\lambda/4$ près) du liquide vibrant. Les mesures énergétiques peuvent, ou non, cadrer avec les résultats observés. Dans ce dernier cas, il faut supposer que l'efficacité « cavitogène » de la vibration, c'est-à-dire son rendement en bulles actives, est elle-même modifiée. On peut proposer une hypothèse rendant compte de cette variation.

BONNEMAY Maurice. — **Structure superficielle d'électrode et courbe de polarisation.**

L'équation classique, qui relie la surtension à la densité de courant, a été de nombreuses fois vérifiée correctement par l'expérience et on peut considérer maintenant que les bases expérimentales de la théorie de la surtension sont bien établies.

Il est alors possible d'exploiter la formule à laquelle il vient d'être fait allusion pour déterminer, par un ajustement, le terme qui dépend de la surface de l'électrode et qui est habituellement intégré à un terme global, constant par rapport au potentiel de l'électrode.

L'étude expérimentale dont il va être rendu compte a pour but principal la détermination de ce terme de surface et l'étude de sa variation avec l'état de surface de l'électrode.

Les électrodes choisies sont de platine platiné et on étudie la courbe de surtension de l'hydrogène en milieu chlorhydrique. L'état de surface est modifié par fixation électrolytique, préalablement à l'expérience, de différents corps. Ce procédé permet de définir avec précision les conditions de cette fixation.

Les résultats expérimentaux font alors ressortir les points suivants :

1° La surface active de l'électrode à hydrogène croît avec la surtension.

2° Des régularités apparaissent quand on considère la nature des corps fixés sur le noir de platine et l'amplitude de l'augmentation de la surtension.

3° L'étude quantitative de la déformation de la courbe de polarisation en fonction de la quantité de corps étranger fixé permet, dans le cadre de la théorie des centres actifs, de préciser le mécanisme de la fixation de ces corps.

4° La loi de fixation en fonction de la densité de courant utilisée pour cette opération, et à temps constant, est une loi exponentielle assez semblable aux lois qui régissent les phénomènes d'adsorption.

5° Les effets de température restent négligeables.

En conclusion on insiste sur l'importance des faits que permet de préciser l'étude de l'évolution de la courbe de polarisation.

Séance du 23 mars 1955

RABINOVITCH Eugène I. — **Relations entre la photosynthèse et les processus apparentés *in vivo* et *in vitro*.**

1. La photosynthèse des plantes vertes, qui s'est longtemps présentée comme un phénomène tout à fait isolé, mystérieux et sans rapport avec les autres réactions métaboliques, a pris plus récemment l'apparence d'un chaînon dans une chaîne de réactions qui se produisent ou bien dans des organismes autotrophes de différents types, ou bien dans des systèmes non vivants, dérivés de ces organismes.

Des analogies peuvent être recherchées d'un côté entre les plantes vertes, les bactéries photosynthétiques vertes et pourpres, et les différentes bactéries chimiosynthétiques; d'un autre côté entre les cellules vertes vivantes, les chloroplastes isolés, entiers ou fragmentés, et les solutions de chlorophylle.

Dans la première série, celle des organismes autotrophes, on se demande si les bactéries chimiosynthétiques, capables de réduire l'anhydride carbonique à l'aide de l'énergie chimique fournie par d'autres réactions exothermiques, représentent le mode de vie le plus primitif qui s'est développé à l'époque où la surface de la terre comprenait plus abondamment des systèmes chimiques n'ayant pas encore atteint leur équilibre; si ce mode de vie n'a pas fait place à celui des bactéries photosynthétiques qui demandent, elles aussi, des réducteurs chimiques spéciaux tels que H_2, H_2S, $H_2S_2O_3$, pour la synthèse organique à partir de CO_2, mais qui ont appris à utiliser l'énergie lumineuse pour accomplir cette réduction; et enfin si les plantes vertes n'ont pas atteint le sommet du développement dans cette évolution et l'émancipation finale de la vie à l'égard des sources d'énergie chimique nécessairement localisées. L'alternative est de considérer les bactéries autotrophes chimiosynthètiques et photosynthétiques comme des formes dégénérées des plantes supérieures qui auraient apparu dans des conditions spécialement favorables au point de vue énergétique.

En tout cas, il peut être suggéré, à titre d'hypothèse de travail, que le mécanisme de réduction de l'acide carbonique est le même dans les trois types d'organismes autotrophes, et que c'est seulement le mécanisme de formation d'un réducteur activé qui est différent.

2. L'analogie entre la photosynthèse des cellules vivantes, la réaction de Hill dans les chloroplastes, et la réaction de Krasnovsky dans les solutions de chlorophylle dans la pyridine, conduit à l'hypothèse de la participation de la chlorophylle comme « photoenzyme » dans une réaction d'oxydo-réduction qui donne d'une part des produits primaires de réduction capables, sous des conditions favorables, de réduire des composés ayant un potentiel d'oxydo-réduction négatif (riboflavine, TPN ou DPN dans la réaction de Krasnovsky), et d'autre part des produits primaires d'oxydation capables d'oxyder l'eau (réaction de Hill).

3. Au point de vue de la physicochimie, le problème peut-être le plus intéressant de la photosynthèse est le couplage entre le processus primaire « photoenzymatique » et la série des réactions enzymatiques « ordinaires » qui le suivent. Le processus primaire est provoqué par l'excitation d'un très grand nombre de molécules de chlorophylle; les réactions suivantes se poursuivent dans des centres enzymatiques beaucoup moins nombreux. La question se pose de la possibilité d'un échange d'énergie d'excitation entre les molécules de chlorophylle comme moyen de concentration. Un échange de ce type apparaît entre les molécules des pigments de type différent tels que les caroténoïdes et les chorophylles, les phycobilines et les chlorophylles, et entre les différentes chlorophylles, dans les phénomènes de fluorescence sensibilisée.

4. Des expériences sur les spectres d'absorption des micro-cristaux et des couches monomoléculaires de chlorophylles ou de chlorophyllides, démontrent que les molécules du pigment ne peuvent pas être agencées, dans la cellule vivante, de la même manière que dans les réseaux cristallins (qui donnent naissance à un décalage extrêmement fort des bandes d'absorption et où la migration d'énergie est très limitée). Il est possible, au contraire, que les molécules de chlorophylle, soient arrangées en couches monomoléculaires de type « liquide» sur des couches de protéine; cet arrangement ne provoque pas un décalage trop fort des bandes d'absorption et laisse ouverte la possibilité d'une migration plus étendue d'énergie par résonance quantique.

5. Des expériences sur la diffusion sélective de la lumière au voisinage des bandes d'absorption par des micro-cristaux de pigments et par les granules pigmentés des cellules d'algues, confirment la proximité des molécules de pigments dans ces derniers corps et leur forte interaction favorable à l'échange de l'énergie.

Séance du 27 avril 1955

DERVICHIAN D. G. — **Adsorption dans les solutions aqueuses et forces de cohésion.**

Les résultats et les conclusions d'un travail ancien (*J. de Chimie physique*, 1933, 30, 468) sur l'adsorption de composés à chaîne longue à la surface de leurs solutions aqueuses ont été complétés par des études plus récentes.

Qu'il s'agisse des acides gras de 6 à 11 atomes de carbone ou d'alcools à chaîne longue, le comportement général est toujours le même. Le calcul de la concentration superficielle d'équilibre en fonction de la concentration dans la solution, en utilisant la relation de Gibbs, montre, dans tous les cas, l'existence de trois régions différentes dépendant directement de la concentration superficielle. Tout d'abord, une première région où la quantité adsorbée varie relativement peu avec la concentration dans la solution. Une deuxième région très étroite dans laquelle la concentration superficielle varie considérablement lorsque croît la concentration de la solution. Enfin, une troisième région où la concentration superficielle varie de nouveau peu avec la concentration dans la masse.

Dans tous les cas étudiés, il apparaît que les concentrations particulières pour lesquelles se produisent les changements de régime se produisent lorsque la même concentration superficielle est atteinte. L'étude de la variation de l'adsorption au cours du temps révèle également l'existence de trois régimes dans la vitesse d'enrichissement de la surface au cours du temps pour une même concentration dans la masse. Ces changements de régime se produisent également pour les mêmes concentrations superficielles caractéristiques dont il vient d'être question.

Ces résultats sont interprétés de deux points de vue différents : soit en envisageant la variation du potentiel chimique superficiel, soit du point de vue cinétique en considérant aussi bien la variation de la probabilité de séjour des molécules adsorbées à la surface que la variation de la probabilité d'arrivée des molécules de l'intérieur vers la surface. Il apparaît nettement que la probabilité de séjour à la surface, d'abord faible pour les faibles densités superficielles, s'accroît brus-

quement dès que la densité superficielle est suffisamment grande (et les distances intermoléculaires suffisamment petites) pour que les forces de cohésion soient prépondérantes. Lorsque la densité superficielle dépasse une certaine valeur (correspondant à environ 40 à 50 Å^2 par molécule la probabilité de séjour diminue brusquement comme s'il y avait saturation des forces de cohésion et que les répulsions devenaient prépondérantes.

La variation de la probabilité d'arrivée est vraisemblablement en relation avec la densité superficielle d'une façon qui rappelle les considérations d'emplacements occupés dans le cas de l'adsorption sur les solides. La superposition des variations de la probabilité de départ et de la probabilité d'arrivée permet de rendre compte de l'existence des trois régimes d'adsorption dont il est question dans ce travail.

Ces particularités dans l'adsorption sont en corrélation avec une série de faits observés par différents auteurs dans des domaines connexes, tels que le maximum observé pour une concentration particulière dans la stabilité des mousses et dans la mouillabilité, de même que le passage par un maximum de l'écart entre la tension superficielle dynamique et la tension superficielle statique d'une solution.

Balkanski Minko. — **Contribution à l'étude du mécanisme de l'électrolyse.**

Les résultats expérimentaux nous conduisent aux conclusions suivantes :

1. Le courant cathodique est proportionnel à l'activité de l'ion dont on étudie la décharge.

2. La variation de l'énergie libre entre l'état initial et l'état final est peut-être incomplètement représentée par la somme des termes $F = H + W_0 - A$, représentant l'énergie de désolvatation H, l'énergie d'échange électronique W_0 et la chaleur dégagée par la pénétration de l'atome formé pendant la décharge dans le réseau cristallin, mais c'est la forme qui présente de manière la plus complète l'état actuel de nos connaissances sur le mécanisme de la décharge des ions.

L'hypothèse que l'énergie de désolvatation est le terme le plus important trouve sa justification dans les nombreuses vérifications expérimentales exposées dans ce travail. La détermination par des mesures viscosimétriques du volume effectif du complexe solvaté de plusieurs sels de cuivre nous permet de comparer ce volume à l'importance de la surtension. En effet, la plus faible surtension limite pour la décharge de l'ion Cu^{++} a été trouvée à partir des solutions de nitrate et sulfate, c'est pour ces sels aussi que l'on trouve le plus petit volume de l'ion dans la solution. Nous sommes tentés de penser que l'énergie de désolvatation étant faible à cause du petit nombre de molécules d'eau qui entourent l'ion, la décharge est d'autant plus facile et la surtension moins élevée. Il y a une différence encore plus nette dans le cas de l'acétate : la surtension limite est très nettement détachée et éloignée vers les grandes valeurs. Il en est de même du volume de l'ion solvaté : les déterminations viscosimétriques donnent un très gros volume ionique.

L'étude de l'influence des différents facteurs extérieurs est aussi instructive à cet égard. En adoptant comme méthode d'étude de la surtension l'électrode à gouttes qui se révèle très fructueuse et permet une grande précision, nous avons pu calculer l'énergie d'activation relative d'un assez grand nombre de systèmes et obtenir des résultats cohérents. L'étude de l'influence de la concentration, par exemple, est significative. En admettant que le volume diminue lorsque la concentration augmente on peut prévoir une diminution parallèle de l'énergie de désolvatation.

Le tableau des valeurs de l'énergie d'activation obtenus

Electrolyte	W (sur amalgame de Cu 1 %)	W (sur mercure)
$CuSO_4$ 0,064M..........	4.000 cal.	7.400 cal.
$CuSO_4$ 0,064M + KCl $\frac{M}{50}$	3.400 cal.	4.100 cal.
$CuSO_4$ 0,064M + KCl $\frac{M}{20}$	2.300 cal.	3.300 cal.
$CuSO_4$ 0,064M + KCl $\frac{M}{10}$	500 cal.	2.700 cal.

sur électrode de mercure et électrode d'amalgame montre un effet très important d'électrode. L'écart entre les valeurs d'énergie d'activation de la décharge de Cu^{++} sur mercure et sur amalgame de cuivre 1 % signifierait que l'énergie nécessaire pour la mise en place d'un ion Cu^{++} qui viendrait se décharger dans le réseau cristallin de l'amalgame de cuivre est très différente de celle mise en jeu par la décharge du même ion dans le mercure.

Lorsqu'on étudie l'effet des macromolécules, on observe une augmentation très importante de la surtension. Dans ce cas il y aurait lieu d'admettre la formation d'une association électrolyte-eau-polymère. L'extraction de l'ion serait plus difficile, ce qui se traduit par une augmentation de la surtension.

Séance du 11 mai 1955

Lepoutre Gérard. — **Chaleurs et entropies de transport des ions et des électrons.**

La thermodynamique des phénomènes irréversibles établit l'expression suivante du pouvoir thermoélectrique d'une thermopile :

$$\mathcal{F}\frac{d\varphi}{dT} = - S^*_{e-} - \sum \frac{t_i}{z_i} S^*_i + \Sigma t_i \left(\frac{\bar{S}_i}{z_i} - \frac{\bar{S}_r}{z_r}\right) + \left\{ \frac{\bar{S}_M - \bar{S}_{MA}}{\bar{S}_M} \right\}$$

Cette expression s'applique à l'état pseudostationnaire, où les concentrations sont uniformes. Elle suppose aussi que les électrodes sont réversibles à l'un des ions présents dans la solution.

$\mathcal{F}$ est le faraday, $\frac{d\varphi}{dT}$ le pouvoir thermoélectrique défini dans le cas de courant nul; les $\bar{S}_i$ sont les entropies des ions à l'équilibre, t_i et z_i leurs nombres de transport et valences; l'indice r se rapporte à l'ion réversible; les S^* sont les entropies absolues de transport, ou entropies des ions ou électrons en mouvement dans l'état isotherme; le terme $\bar{S}_M - \bar{S}_{MA}$ s'écrit par exemple $\bar{S}_{Ag} - \bar{S}_{AgCl}$ pour une électrode Ag-AgCl; le terme $\bar{S}_M$ s'écrit $\frac{1}{2}$ $\bar{S}_{H_2}$ pour une électrode d'hydrogène.

Le pouvoir thermoélectrique fait l'objet de mesures expérimentales. Les entropies absolues de transport des électrons dans le métal des électrodes S^*_{e-} peuvent être calculées à partir des coefficients de Thomson de ce métal [1]. Elles sont en général très faibles, de l'ordre de quelques centièmes d'unités d'entropie. Un calcul statistique simplifié de l'entropie absolue de transport, dans le cas d'un gaz de Fermi-Dirac, donne le même ordre de grandeur. Les entropies habituelles des ions sont connues sur une échelle arbitraire. L'équation ci-dessus ne fait intervenir que des sommes d'entropies d'ions de signes contraires, ou des différences d'entropies d'ions de même

signe, et l'origine arbitraire est donc sans importance. Toutes les autres grandeurs sont connues, sauf les S_i^*, entropies absolues de transport des ions en solution, qu'on peut donc espérer calculer au moyen de notre équation.

Les résultats de TYRRELL (2) se prêtent au mieux à de tels calculs. Les mesures de $\frac{d\varphi}{dT}$ concernant les 6 combinaisons HCl, NaCl, KCl, HBr, NaBr, KBr, de 5 ions, ont été extrapolées à dilution infinie, afin d'obtenir les $\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)^0$ à activité unité. On obtient donc 6 équations à 5 inconnues, et donc plusieurs valeurs des inconnues, les S_i^{*0}; ces valeurs multiples ne coïncident entre elles qu'à 50 % près; il faudrait améliorer la précision des méthodes expérimentales. Les S_i^* trouvées sont de l'ordre de quelques dizaines d'unités d'entropie. Un calcul statistique simplifié de l'entropie absolue de transport, dans le cas d'un gaz classique, donne le même ordre de grandeur. Les déviations indiquent une solvatation, avec transport des molécules solvatées, dans le cas des petits ions, H^+ et Na^+. Nos résultats concernant les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide indiquent une entropie de transport fortement négative, qui ne s'expliquerait que par une forte solvatation des électrons, accompagnée d'effet tunnel.

Notons que les valeurs individuelles obtenues pour les S_i^* ne mènent pas, sauf hypothèses supplémentaires plus ou moins gratuites, à des valeurs individuelles pour les entropies habituelles des ions.

Nous présenterons au *Journal de Chimie Physique* des exposés plus détaillés sur ces questions.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. I. TEMKIN et A. V. KHOROSIN. — *J. phys. chim. URSS*, 1952, **26**, 500.
(2) H. J. V. TYRRELL et G. L. HOLLIS. — *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45**, 411.
(3) J. F. DEWALD et G. LEPOUTRE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3369; *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 282 et autres articles à paraître dans ces deux journaux.

BONNEMAY Maurice. — **Étude de la porosité des revêtements éléctrolytiques.**

On expose les résultats des travaux effectués par MM. BONNEMAY, ROYAN, MAKRAUS, GOMERS et THOUVET.

Ces travaux portent sur deux méthodes qui se recoupent mutuellement :

— une méthode électrochimique basée sur l'étude de la courbe de stabilisation du potentiel de l'électrode recouverte de son revêtement et plongeant dans une solution d'un sel du métal dont elle est constituée;

— une méthode basée sur l'étude de l'échange radioactif, à travers les revêtements. Dans le cas du chrome et du nickel sur cuivre, les résultats des deux méthodes se recoupent parfaitement et l'on peut définir un *temps de passage* qui varie avec l'épaisseur et, à épaisseur donnée, définit la porosité.

La considération de la courbe de passage de la radioactivité à travers le revêtement en fonction du temps permet :

— de calculer la surface des pores
— de définir l'homogénéité de la surface du point de vue répartition des pores.

Des expériences ont permis de montrer que dans le phénomène de la traversée du revêtement le processus lent était très vraisemblablement celui du mouillage des pores par l'électrolyte.

La généralisation de la méthode aux revêtements non métalliques est possible; toutefois, dans ce dernier cas, la méthode électrochimique semble conduire à des résultats plus sûrs que l'autre.

Séance du 25 mai 1955

Mlle LAUTOUT M. — **Luminescence du quartz sous l'action des radiations ionisantes.**

Le quartz fondu, après irradiation par les rayons X, γ ou α, présente une phosphorescence de longue durée. On assiste, en même temps, à un changement de coloration de l'échantillon; la nouvelle coloration n'est d'ailleurs pas uniforme et présente des figures analogues à des courbes d'écoulement dans un milieu visqueux.

La courbe de déclin a été enregistrée à l'aide de photocompteurs au ferronickel, sensibles dans un domaine spectral s'étendant de 2 200 à 3 200 Å. Son allure générale correspond à une diminution continue de l'intensité en fonction du temps, mais suggère cependant l'existence de deux processus distincts, dont l'un — au début — beaucoup plus rapide que l'autre.

Lorsque la phosphorescence est éteinte, il suffit d'un rayonnement de longueur d'onde beaucoup plus grande que celles qui caractérisent les rayons X, pour la faire réapparaître : le domaine spectral actif pour obtenir cette « réanimation » s'étend entre 3 000 et 6 000 Å.

Le spectre d'émission, enregistré à l'aide des photo-compteurs, croît rapidement aux environs de 3 000 Å. Des plaques photographiques spéciales permettent de déceler une émission dans le proche U.V. et dans le visible. Rien dans l'infrarouge.

Les excitations dont les effets viennent d'être résumés sont liées à des modifications du spectre d'absorption du quartz. L'irradiation fait apparaître trois maxima d'absorption, situés respectivement à 2 200, 3 000 et 5 500 Å. La décomposition du spectre en courbes de Gauss révèle la présence d'une 4e bande à 3 700 Å.

Le spectre subit des modifications importantes sous l'action de l'U.V. et de la chaleur. Après irradiation par l'U.V. lointain, la décomposition en courbe en cloche met en évidence une 5e bande à 2 600 Å.

En décomposant d'autre part la courbe de thermo-luminescence en courbe de Gauss, on obtient 3 maxima d'émission et l'on peut rattacher ces maxima à certains pics du spectre d'absorption. On peut ainsi tenter de définir la nature des centres actifs responsables des bandes d'absorption.

La phosphorescence ne semble pas liée à la présence d'impuretés dans le quartz et l'on a songé au rôle de l'état vitreux. Pour essayer de mettre ce rôle en évidence, on a réduit en poudre fine un cristal de quartz qui n'avait montré aucune phosphorescence à la suite d'une irradiation aux rayons X (500 000 *r*). Cette poudre, soigneusement lavée, a été fondue au four solaire de Mont-Louis : la boule de quartz vitreux obtenue à l'intérieur de la masse pulvérulente, irradiée avec la même dose de rayons X, a présenté une phosphorescence intense.

Mlle S. TRAUTMANN et AMBARD L. — **De l'hydrolyse du saccharose par un acide en présence de sels neutres.**

On sait que la vitesse de l'hydrolyse du saccharose par un acide est très accélérée en présence de sels neutres. Cette accélération est beaucoup plus grande que ne permet de le

prévoir l'espace non-solvant constitué dans le milieu par les sels neutres. Nous avons calculé, à partir des vitesses d'hydrolyse, les volumes de l'eau d'hydratation des ions H^+ dans diverses conditions expérimentales et constaté qu'ils variaient parallèlement à ceux que les physicochimistes avaient établis de leur côté par d'autres techniques, d'où cette conception que l'activité d'un ion H^+ pouvait varier avec son degré d'hydratation.

Séance du 22 juin 1955.

Van Rutten Fernand. — **Étude de la conductivité superficielle et du potentiel d'écoulement.**

a) *Conductivité superficielle.*

La mesure de la conductance d'un électrolyte, faite dans un capillaire, c'est-à-dire dans un tube où le rapport surface : volume est élevé, ne vérifie pas la relation :

$$\frac{1}{R} = \frac{\chi s}{l} \qquad (1)$$

mais la relation :

$$\frac{1}{R} = \frac{\chi s}{l} + \frac{\chi_s p}{l} \qquad (2)$$

(χ, cond. spec.; s, section du tube; l, longueur du tube; p, périmètre.)

Cette dernière relation contient un terme supplémentaire proportionnel au périmètre du tube. χ_s est appelé conductivité superficielle (elle s'exprime en ohms^{-1}).

Les capillaires utilisés sont constitués de deux plaques optiquement planes, en quartz ou en verre de Bagneaux. Ces plaques sont séparées par une lamelle de mica clivé, dans laquelle un canal est découpé. Le mica est collé au verre par de la paraffine.

La mesure des résistances des cellules est réalisée en courant alternatif, au moyen d'un pont de Wheatstone. Ce pont est équilibré par rapport au secteur au moyen d'une terre de Wagner. Les capacitances de fuites doivent également être équilibrées. On repère l'équilibre au moyen d'un oscillographe.

Le nettoyage se fait au moyen du mélange sulfochromique ou d'un mélange de $KClO_3$ et de SO_4H_2 concentré qui laisse moins d'ions d'ions adsorbés. Dans les deux cas il est nécessaire de rincer pendant un temps assez long, pour obtenir une conductance de cellule stable au cours du temps.

Nos mesures ont donné les résultats suivants :

1. Pour un solide donné et un électrolyte donné, la relation (2) conduit bien à une valeur constante de la conductivité superficielle lorsqu'on fait varier les dimensions des cellules.

2. La conductivité superficielle est constante quelle que soit la tension alternative appliquée pour la mesure (expériences faites de 1 à 12 volts).

3. La conductivité superficielle trouvée, pour un solide donné et un électrolyte donné, est indépendante de la concentration en électrolyte. La conductivité superficielle ne dépend donc que de la nature de l'électrolyte et de la nature du solide (expériences faites avec KCl, HCl et $CaCl_2$ sur du verre, du quartz et du mica).

4. Les conductivités superficielles, obtenues après avoir appliqué de part et d'autre du capillaire une tension continue pendant quelques minutes, sont fonction de cette tension. Elles atteignent une nouvelle valeur fixe pour les potentiels élevés. Cette seconde valeur stable croît avec la concentration. Ceci est en accord avec les résultats de Rutgers (cet auteur faisait ses mesures en courant continu).

b) *Potentiel d'écoulement et conductivité superficielle.*

Lorsque dans un capillaire il y a écoulement, les charges formant la couche diffuse sont entraînées et par unité de temps il passera :

$$i_1 = \int_0^\infty pv(x)\rho(x)dx = \frac{s}{l}\,\frac{PD\zeta}{4\pi\eta} \qquad (3)$$

(i_1) intensité, p périmètre, $v(x)$ vitesse en fonction de l'éloignement de la parois, $\rho(x)$ densité de charge en fonction de l'éloignement de la paroi, P pression, D constante diélectrique, ζ potentiel électrocinétique, η viscosité). Il y aura une différence de potentiel de part et d'autre du capillaire et un courant de retour :

$$i_2 = \frac{E}{R} = E\left(\frac{\chi s}{l} + \frac{\chi_s p}{l}\right) \qquad (4)$$

A l'équilibre le courant total est nul : $i_1 = - i_2$; E est appelé potentiel d'écoulement.

Pour mesurer E, on utilise une cellule analogue à celles qu'on vient de décrire reliée à une colonne verticale remplie de la solution à étudier. Ce dispositif donne un écoulement sous une pression hydrostatique connue. Les potentiels sont mesurés au moyen d'un électromètre à quadrants.

Pour une solution donnée, on constate que la conductivité superficielle et le potentiel d'écoulement varient lentement au cours du temps en sens contraire. Si l'on porte sur un graphique les valeurs du potentiel d'écoulement en fonction de la conductivité superficielle, on a une série d'hyperboles; chaque hyperbole correspond à une concentration donnée en électrolyte.

Si dans l'expression (4) on supprime le terme $\frac{\chi_s}{l}$ c'est-à-dire si l'on suppose que le courant de retour a lieu uniquement par conductivité superficielle, on aura un nouveau potentiel d'écoulement :

$$E_s = \frac{i\,l}{\chi_s p} \qquad (5)$$

Ce potentiel E_s, porté en fonction de la conductivité superficielle donne une seule hyperbole quelle que soit la concentration de l'électrolyte (expérience faite avec KCl en présence de quartz sous une pression de 42 cm d'eau).

De l'équation de cette courbe :

$$(E_s - E_{s0})(\chi - \chi_{s0}) = K$$

et des relations ([3]) et ([5]), on trouve que le potentiel électrocinétique est fonction de la conductivité superficielle :

$$- D\zeta = K'\chi_1\left(\frac{K}{\chi_s - \chi_{s0}} + E_{0s}\right)$$

Comme le potentiel ζ se mesure en courant continu, et qu'en courant continu la conductivité superficielle croît avec la concentration, on doit trouver un potentiel électrocinétique décroissant en fonction de la concentration; ce qui correspond aux résultats obtenus par divers chercheurs.

Ténèbre Louis. — **Processus de démouillage du verre par certains agents cationiques.**

On rappelle l'expérience de la « vague de démouillage » qui se propage sur une lame de verre humide plongée par un angle dans une solution de concentration convenable d'un agent cationique (*).

(*) Sté de Ch. Phys., séance du 26 mai 1954 (*J. Ch. Phys.*, 1954, 51, 287).

Le travail qu'on présente a pour but l'étude quantitative de l'adsorption (démouillante) d'une série homologue d'agents cationiques sur le verre, et accessoirement l'étude du mouillage de la paraffine par les mêmes agents. Les corps utilisés sont des bromures d'alyl-triméthyl- ammonium (radical en C_{12}, C_{14} et C_{16}).

Une expérience préliminaire à plonger une lame de verre dans une solution non micellaire d'un de ces agents, puis à la faire émerger et à la replonger tout en mesurant la tension superficielle de la solution. L'élévation passagère de la tension superficielle à l'émersion et son abaissement passager à l'immersion montrent que la lame, bien qu'elle sorte sèche de la solution, prélève des molécules de soluté en émergeant et les restitue à l'immersion. C'est exactement le contraire qui se passe avec une lame paraffinée.

On mesure alors, à l'aide d'un tensiomètre de mouillage (**) (constitué par deux balances de torsion jumelées), la tension superficielle γ de solutions de diverses concentrations de ces trois agents cationiques, en même temps que la tension d'adhésion paraffine-solution τ_{par} et la tension d'adhésion *apparente* verre-solution τ_v. Les résultats sont portés en fonction des logarithmes des concentrations. Les pentes des courbes de tension superficielle sont négatives, les pentes des courbes de tension d'adhésion paraffine-solution sont positives; ce résultat, analogue à celui qu'on obtient avec d'autres agents de surface, est lié au fait que la nouvelle surface sur laquelle des molécules viennent s'adsorber en libérant du travail est obtenue en *tirant* la lame mouillable hors de la solution (augmentation d'aire de la surface libre liquide), en *enfonçant* la lame paraffinée dans la solution (augmentation d'aire de l'interface). Mais lorsqu'il s'agit de la tension d'adhésion apparente verre-solution, la pente de la courbe est *négative* comme celle des tensions superficielles, ce qui s'explique par le fait qu'*un film s'adsorbe sur le verre sec lors de son émersion* (confirmation de l'observation faite dans l'expérience préliminaire ci-dessus). On peut exprimer mathématiquement ce qu'on vient de dire en écrivant la relation de Gibbs pour les trois adsorptions envisagées.

Les courbes obtenues permettent de calculer la concentration pour laquelle le démouillage du verre est maximum (minimum de τ_v/γ) : ce maximum de démouillage a lieu pour chacun des trois corps étudiés à une concentration à peu près dix fois plus faible que la concentration micellaire. La courbe des tensions d'adhésion paraffine-solution met en évidence, pour le seul corps en C_{14}, un étroit domaine de concentrations (point de micelles) où la paraffine est parfaitement mouillée.

Il se peut que la fixation de molécules sur le verre sec en cours d'émersion soit un *supplément d'adsorption:* c'est en effet ce que l'expérience confirme. Le verre *immergé dans la solution* fixe déjà des molécules de soluté. On a déterminé dans un cas la densité de la couche adsorbée sur de la fibre de verre calibrée agitée avec une solution (C_{16}, concentration molaire finale 4.10^{-5}); l'appauvrissement est évalué à partir de l'abaissement de tension superficielle de la solution comparée à une solution témoin (on utilise pour cette mesure un tensiomètre différentiel : deux lames de mica dépoli identiques sont suspendues aux extrémités de deux tiges opposées de même longueur fixées à l'équipage d'une balance de torsion. On a trouvé, pour le film adsorbé à l'interface verre-solution dans les conditions indiquées ci-dessus, une aire moléculaire de 53 Å^2 (± 5 %).

(**) J. Guastalla, *J. Ch. Phys.*, 1954, **51**, 583.

Pour déterminer la densité du film adsorbé sur le verre *sec*, on peut partir de la densité superficielle de la couche adsorbée à la surface libre de la solution (bien connue pour la même série d'agents cationiques grâce aux travaux récents de H. A. Zutrauen (*), et déterminer le *taux de prélèvement* de cette couche sur le verre en cours d'émersion. La détermination expérimentale du taux de prélèvement est assez aisée lorsqu'il s'agit de couches d'étalement stables; mais il s'agit ici de couches d'adsorption, et il a fallu mettre au point une technique particulière, utilisant le fait que les équilibres solution-surface ne sont pas atteints immédiatement. On descend d'une hauteur Δh la lame de verre (périmètre ϖ_1) couverte de film, partiellement immergée dans la solution, en même temps qu'on élève d'une même hauteur Δh, à l'aide d'un dispositif à poulie, une lame mouillable (mica dépoli) entraînant une gaine de mouillage constituée par la solution périmètre ϖ_2). On mesure pendant l'opération la tension superficielle de la solution. Si cette tension ne varie pas, c'est que la lame de verre en descendant a restitué à la zone superficielle de la solution exactement autant de molécules que la lame mouillable en a entraîné (ou inversement).

On est conduit à ce résultat par des tâtonnements sur le périmètre de la lame de mica. Le taux de prélèvement δ_v/δ_{sup} est alors égal au rapport ϖ_2/ϖ_1. On trouve, pour C_{14} à la concentration molaire de 2.10^{-4}, un taux de prélèvement de l'ordre de 0,7. D'après H. Zutrauen la densité à la surface de la solution est alors de $\frac{1}{50}$ A^{-2} environ; la densité du film supplémentaire qui se fixe sur le verre en cours d'émersion serait

$$\frac{1}{50} \times 0{,}7 = \frac{1}{71} \text{A}^{-2}.$$

Le rapport des pentes des courbes de tension d'adhésion apparente verre-solution et de tension superficielle, à la concentration considérée, conduit à un *taux de prélèvement calculé* égal aussi à 0,7, ce qui indique que le coefficient dont il faut affecter la relation de Gibbs dans le cas de ces agents de surface entièrement dissociés en solution (Cf. H. A. Zutrauen) est le même pour les deux types d'adsorption (ce qui n'était pas évident *a priori*).

Si l'on introduit alors (*à titre d'indication*) la densité du film adsorbé sur le verre immergé (déterminée non pour C_{14} mais pour C_{16} à des concentrations homologues) (**), on trouve, pour la densité totale du film adsorbé sur le verre sec :

$$\delta_v = \frac{1}{53} + \frac{1}{50} \times 0{,}7 = \frac{1}{33} \text{A}^{-2}.$$

Ce travail montre que le mécanisme d'adsorption proposé par Wolstenholme et Schulman dans le cas des acides gras et de certains métaux (fixation successive de deux couches d'orientation opposée) ne s'applique pas dans le cas du verre et des agents cationiques.

Les techniques utilisées ici pourront servir par la suite à l'étude du mode d'action des agents de flottation sur les minerais.

(*) Thèse (à paraître).

(**) Les mesures d'adsorption sur la fibre de verre étaient difficiles avec le corps en C_{41}, les mesures du taux de prélèvement étaient difficiles avec le corps en C_{16}.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CINÉTIQUE DU MÉCANISME D'OXYDATION PHOTOCHIMIQUE DE L'ACÉTALDÉHYDE LIQUIDE (*)

par PIERRE FILLET, MICHEL NICLAUSE et MAURICE LETORT.

[*Faculté des Sciences de Nancy, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.*]

Manuscrit reçu le 13.7.55.

SOMMAIRE

1. On fait l'étude cinétique de la *photo-oxydation*, par l'oxygène dissous, de l'*acétaldéhyde liquide* en acide peracétique, à basse température (— 90 à — 40° C) et à des pressions d'oxygène comprises entre 1/5 et 1 atm. L'ensemble des résultats obtenus ici et de ceux acquis en 1930 par BOWEN et TIETZ (à propos de l'oxydation photochimique de cet aldéhyde en solution, à la température ordinaire et à la pression atmosphérique de O_2) est compatible avec la relation empirique de vitesse :

$$V_{ph} = \mathcal{F} k I_a^{\frac{1}{2}} (CH_3CHO)$$

$\mathcal{F}$ étant une fonction décroissante de la température, mais une fonction qui augmente et tend vers 1 quand la pression d'oxygène croît et k variant avec la température absolue T comme la fonction $e^{-3\,500/RT}$.

2. Ces résultats sont interprétés par un *mécanisme en chaînes par radicaux libres* du même type que ceux que BOLLAND, GEE et al. ont proposés pour représenter l'oxydation d'hydrocarbures éthyléniques en solution.

On est ainsi conduit à attribuer la valeur 3,5 Kcal à la différence $E_3 - \frac{1}{2} E_6$, en désignant par E_3 et E_6 les énergies d'activation des processus :



$$CH_3CO_3- + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO_3H + CH_3CO- \quad (3)$$
$$2\ CH_3CO_3- \rightarrow \text{produits} \quad (6)$$

3. Le schéma cinétique avancé par von ELBE et LEWIS pour interpréter l'oxydation *photochimique* de l'acétaldéhyde *gazeux*, vers 25° C et à des concentrations relatives de O_2 assez importantes, apparaît comme un cas limite de notre mécanisme. Celui-ci comporte les mêmes processus de propagation et de rupture des chaînes que le schéma proposé récemment par NICLAUSE et COMBE pour rendre compte de l'oxydation *thermique lente* de l'acétaldéhyde *gazeux*.

Ce type de mécanisme d'oxydation semble présenter une certaine généralité.

INTRODUCTION.

Depuis 1946 environ, notre laboratoire s'intéresse au *mécanisme d'oxydation lente* des substances organiques (en particulier des aldéhydes) et à leur mécanisme de pyrolyse induite par des traces d'oxygène.

Le présent travail, entrepris en janvier 1950, fait partie de ce groupe de recherches : il constitue une contribution à l'étude du mécanisme de *photo-oxydation de l'acétaldéhyde liquide* par l'oxygène dissous.

***

En 1950, la littérature fournissait un certain nombre de renseignements sur l'oxydation photochimique, en phase liquide, des aldéhydes en général et plus particulièrement de l'acétaldéhyde. BÄCKSTRÖM (1) a montré que cette réaction relève d'un mécanisme en chaînes, le produit moléculaire *primaire* étant un *peracide* :



$$\text{aldéhyde} + O_2 = \text{peracide.}$$

Plusieurs brevets (2) signalaient qu'on peut préparer de l'acide peracétique en irradiant par l'ultraviolet de l'acétaldéhyde liquide (vers — 10, — 20° C) sous atmosphère d'oxygène.

(*) Ce mémoire est extrait d'une Thèse d'Ingénieur-Docteur soutenue par P. FILLET, le 28 avril 1955, devant la Faculté des Sciences de Nancy.

Mais la seule étude quelque peu détaillée concernant l'oxydation photochimique de l'acétaldéhyde en solution (dans l'hexane ou l'acide acétique) était due à Bowen et Tietz ([3]); ces auteurs ont montré qu'il se forme initialement de l'acide peracétique. La vitesse de photo-oxydation est sensiblement proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée I_a et à la concentration en aldéhyde :

$$V \sim I_a^{1/2}(CH_3CHO)$$

Toutes les expériences de Bowen et Tietz ont été effectuées à la pression atmosphérique et à la température ambiante, de sorte que les influences respectives de la pression d'oxygène et de la température sur la vitesse de réaction sont inconnues.

L'absence de ces données expérimentales empêchait donc de préciser le *mécanisme intime* de la réaction.

Aussi nous a-t-il paru utile de faire une *nouvelle étude cinétique* plus détaillée de la *photo-oxydation* de l'acétaldéhyde liquide en *acide peracétique* :



$$CH_3CHO + O_2 = CH_3CO_3H$$

grâce à des mesures volumétriques d'absorption d'oxygène à pression constante.

Afin d'éliminer les inconvénients rencontrés par Bowen et Tietz ([3]) à la température ambiante, nous avons travaillé à beaucoup plus basse température (— 90 à — 40° C) :

a) la faible tension de vapeur du CH_3CHO en dessous de — 40° C ne gêne plus la diffusion de l'oxygène de la phase gazeuse vers le liquide;

b) aux basses températures utilisées, on réduit considérablement et même bien souvent on annule pratiquement la réaction thermique d'oxydation, qui, à la température ambiante, accompagne la réaction photochimique.

L'acétaldéhyde étant alors très peu soluble dans les solvants classiques, toutes nos expériences ont été effectuées sur le corps pur (*).

Le mécanisme de photo-oxydation de l'acétaldéhyde liquide une fois précisé, nous pourrons le comparer aux schémas cinétiques proposés par divers auteurs pour représenter d'autres modes d'oxydation de CH_3CHO par l'oxygène moléculaire (en phase liquide ou gazeuse), ainsi qu'aux mécanismes d'oxydation lente d'autres aldéhydes et de diverses substances organiques (oléfines en particulier).

***

Comme nous venons de le voir, tous les auteurs sont d'accord pour voir dans l'*acide peracétique* le produit *moléculaire primaire* de photo-oxydation de l'acétaldéhyde, en phase liquide :



$$CH_3CHO + O_2 = CH_3CO_3H \qquad (I)$$

Mais les controverses apparaissent à propos des réactions secondaires de l'acide peracétique formé.

Pour Bäckström ([1]), ce peracide réagirait ensuite avec l'aldéhyde pour donner de l'acide acétique :



$$CH_3CO_3H + CH_3CHO = 2\,CH_3CO_2H \qquad (II)$$

Bowen et Tietz ([3]) partagent également cette opinion; mais, sans d'ailleurs apporter de preuves concluantes, ils estiment en outre qu'à la température ordinaire, l'acide peracétique réagirait avec l'acide acétique pour donner du peroxyde de diacétyle :



$$CH_3CO_3H + CH_3CO_2H = CH_3CO - O - O - COCH_3 + H_2O \qquad (III)$$

Kagan et Lubarsky ([15]) concluent au contraire à la formation temporaire d'un produit d'addition (qui a été appelé ultérieurement « peroxyde X ») entre l'acide peracétique et l'acétaldéhyde :



$$CH_3CO_3H + CH_3CHO = \text{Peroxyde X} \qquad (IV\,a)$$

puis à la décomposition de cette molécule intermédiaire en deux molécules d'acide acétique :



$$\text{Peroxyde X} = 2\,CH_3CO_2H \qquad (V\,a)$$

(*) On pouvait craindre qu'à basse température, les produits de photo-oxydation cristallisent, entravant ainsi l'agitation et perturbant l'absorption de la lumière par le liquide.

Au cours d'expériences préliminaires, nous avons constaté qu'en fait les produits de la réaction (jusqu'à 5 % au moins) restent solubles dans l'acétaldéhyde à — 90° C, température la plus basse utilisée dans ce travail.

Au début de notre travail, la littérature ne nous donnait que ces renseignements contradictoires. Mais en cours d'étude (mars 1951) est paru le mémoire de BAWN et WILLIAMSON [16], qui confirment et précisent les conclusions de KAGAN et LUBARSKY [15]; étudiant directement l'interaction à 25° C de l'acétaldéhyde et de l'acide peracétique (préparé à partir d'anhydride acétique et d'eau oxygénée), BAWN et WILLIAMSON ont montré que le peroxyde X se forme par la réaction d'équilibre :



$$CH_3CO_3H + CH_3CHO \rightleftarrows \text{Peroxyde X} \qquad (IV\ b)$$

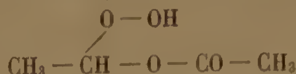
et qu'il se décompose ensuite en anhydride acétique et eau :



$$\text{Peroxyde X} = (CH_3CO)_2O + H_2O \qquad (V\ b)$$

réaction qui équivaut pratiquement à la formation de deux molécules d'acide acétique.

D'après ces auteurs, ce peroxyde X cristallise avec une molécule d'acétaldéhyde et ce produit de cristallisation (Peroxyde X, CH_3CHO) fond vers + 20° C. Opérant dans des conditions analogues, LOSCH [17] a également isolé un produit défini fondant avec décomposition, vers + 20° C et attribue au peroxyde X la formule :



Etant donné que, seule, la réaction (I) consomme de l'oxygène et que, dans nos expériences, la vitesse d'oxydation de l'acétaldéhyde est déterminée à partir de mesures d'absorption d'oxygène (à pression constante), il est clair que nous étudions ainsi la cinétique de la réaction *primaire* d'oxydation de l'acétaldéhyde en *acide peracétique* (réaction I).

***

L'étude expérimentale qui est rapportée ici a été commencée en janvier 1950 et terminée en juin 1951. Les activités ultérieures des auteurs ont retardé la rédaction détaillée de ce travail; mais les résultats essentiels et les conclusions de cette étude ont été exposés le 20 décembre 1951 devant la Section Nancéienne de la Société Chimique de France [4] et ont été présentés dans une Note au début de 1953 [5]. Au cours de la rédaction du présent travail (1951-1955) sont parues plusieurs études voisines, dont nous tiendrons compte et que nous discuterons au fur et à mesure du développement de notre sujet. Disons seulement dès maintenant que ces travaux récents confirment nos propres conclusions.

***

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE.

1. Préparation d'acétaldéhyde pur.

L'acétaldéhyde est préparé par dépolymérisation de paraldéhyde en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique pur. L'acétaldéhyde distille dans une colonne à double enveloppe et se condense dans un piège à 0° C. L'acétaldéhyde se peroxydant facilement à l'air, sa préparation doit avoir lieu en l'absence d'oxygène.

Le paraldéhyde Rhône-Poulenc R.P. cristallisable est prédistillé sous azote. L'appareil à dépolymériser le para est tout d'abord évacué à la pompe à diffusion (10^{-4} à 10^{-5} mm Hg); de l'azote, purifié par passage sur du cuivre réduit (élimination de traces de O_2) puis dans un piège à azote liquide (condensation de H_2O et CO_2), est introduit peu à peu. Lorsque la pression d'azote à l'intérieur de l'appareil atteint une atmosphère, on effectue un balayage de 10 mn environ. Le paraldéhyde est introduit dans le ballon où, en présence de trois gouttes d'acide sulfurique (pour 200 cm^3 de paraldéhyde environ) il se dépolymérise par chauffage très doux (40° C environ). La distillation de l'acétaldéhyde naissant se fait dans une colonne à remplissage (anneaux Raschig en Pyrex); pour la rendre sensiblement adiabatique nous avons tiré parti du fait que la température ambiante est légèrement inférieure au point de condensation de l'aldéhyde (20° C sous 750 mm Hg). La vapeur d'aldéhyde passe tout d'abord dans un manchon qui entoure la colonne et, en se condensant, elle maintient celle-ci à la température d'équilibre entre la vapeur et le liquide.

Au cours de la distillation, l'appareil est séparé de l'atmosphère par une soupape à mercure qui évite toute entrée d'air. L'aldéhyde distillé est refroidi à — 80° C et l'azote est éliminé par pompage. L'aldéhyde est enfin évaporé sous vide à la température ambiante, le distillat étant recueilli directement dans le vase à réaction maintenu à — 80° C.

L'acétaldéhyde ainsi préparé ne colore pas une solution aqueuse de IK en présence d'empois d'amidon; il ne contient donc pratiquement pas de peroxydes.

2. Schéma général du montage.

Le système à réaction peut être évacué à 10^{-4} — 10^{-5} mm Hg grâce à une pompe à diffusion à vapeur de mercure, dont le vide primaire est assuré par une pompe à palettes. Le schéma général du montage est représenté sur la figure 1.

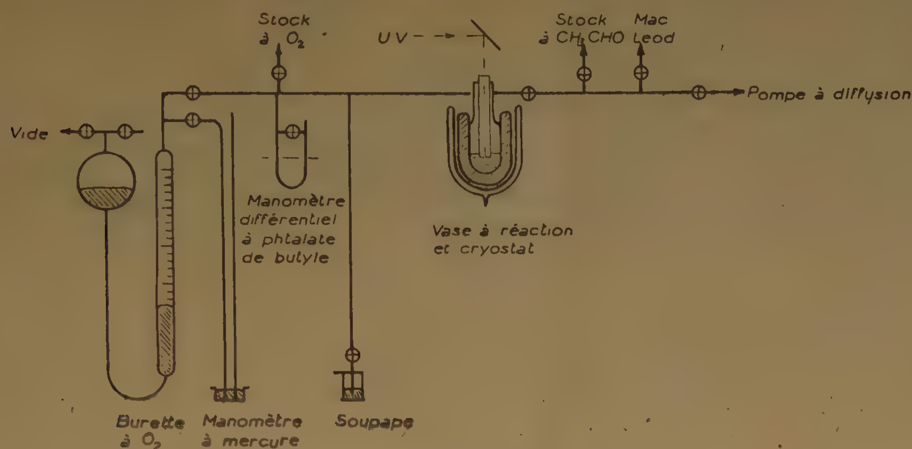


Fig. 1. — Schéma général du montage.

Avant d'être introduit dans le ballon de stockage, l'oxygène (provenant d'un cylindre) passe à travers un piège à oxygène liquide afin d'éliminer les impuretés condensables (H_2O, CO_2).

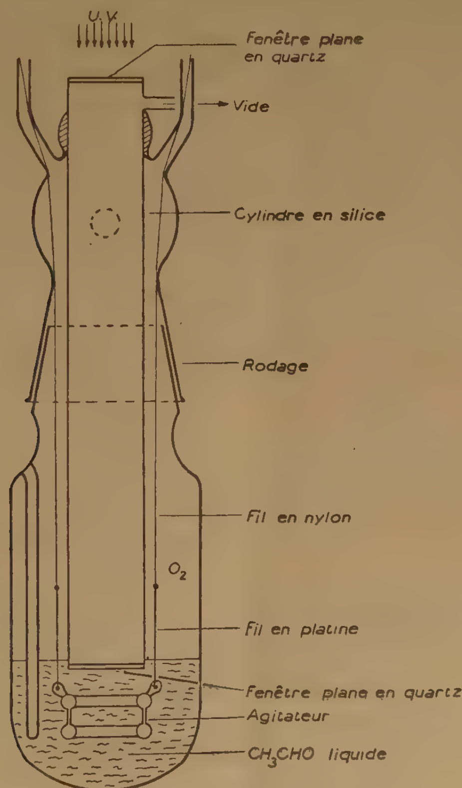


Fig. 2. — Vase à réaction.

3. Vase à réaction (fig. 2).

Le vase à réaction est constitué par un piège en Pyrex. Afin d'éviter toute absorption de lumière en phase gazeuse, le faisceau lumineux destiné à irradier l'acétaldéhyde liquide traverse un cylindre en silice fermé

à chacune de ses extrémités par une fenêtre plane en quartz, la fenêtre inférieure affleurant la surface du liquide. On fait le vide à l'intérieur de ce tube plongeur, pour éviter la condensation de l'eau atmosphérique sur les fenêtres. Un miroir incliné à 45° réfléchit verticalement à travers le cylindre le faisceau lumineux émis horizontalement par la lampe à U.V.

Pour faire l'étude cinétique de la photo-oxydation d'un liquide par l'oxygène dissous, en mesurant la vitesse de dissolution de l'oxygène pendant la réaction, il est *fondamentalement important* que le liquide soit vigoureusement agité. Sans cette précaution indispensable, la vitesse de dissolution de l'oxygène serait réglée par des phénomènes de diffusion. Dans notre montage, l'agitateur est constitué par un anneau double en Pyrex relié, par deux fils de platine (*) prolongés par deux fils de nylon, à une masse de fer enfermée dans un petit tube de Pyrex situé dans l'axe d'une bobine électromagnétique. Grâce à un interrupteur à mercure animé d'un mouvement de bascule plus ou moins rapide, un courant intermittent excite périodiquement la bobine. A chaque excitation de la bobine, l'agitateur est soulevé; il redescend ensuite par son propre poids. La fréquence de l'agitation peut ainsi atteindre 240 impulsions par minute.

4. Cryostat.

Le vase-laboratoire est placé dans un cryostat du type décrit par Duval et Letort [7]. Autour d'un cylindre en aluminium est enroulé, en hélice, un tube de cuivre dans lequel on peut faire circuler, par aspiration, de l'azote liquide. Ce bloc comporte dans son axe un évidement cylindrique dans lequel se loge exactement l'ampoule à réaction, le contact thermique étant assuré par de l'éther de pétrole. Le tout est placé dans un vase Dewar.

La température du cryostat est maintenue constante grâce au dispositif de régulation suivant : la soudure froide d'un thermocouple est placée tout contre l'ampoule à réaction, dans un logement pratiqué dans le bloc d'aluminium; ce couple est relié à un régulateur potentiométrique de température MECI, qui commande une vanne électromagnétique, montée sur le circuit d'aspiration de l'azote liquide.

Un thermocouple chromel-alumel est logé dans une canne de Pyrex plongeant dans l'acétaldéhyde liquide; associé à un potentiomètre Meci, ce thermocouple permet de mesurer la température du liquide.

Ce montage permet de maintenir la température constante (entre — 40 et — 90° C) à mieux que ± 0,2° près.

5. Burette à oxygène.

Au cours d'une manipulation, la pression de l'oxygène dans la burette tend à diminuer par suite de la dissolution entrainée par la consommation d'oxygène dissous. On maintient constamment la pression à sa valeur initiale en élevant le niveau du mercure dans la burette graduée directement en volume; grâce à un manomètre différentiel à phtalate de butyle, la pression peut être maintenue constante avec une très bonne précision (à mieux que ± 0,1 mm Hg près).

6. Montage optique.

a) Spectre d'absorption U.V. *de l'acétaldéhyde.*

Sur la figure 3 se trouve représenté le spectre d'absorption U.V. de l'acétaldéhyde [18].

D'après Henri [8], on doit distinguer trois régions dans ce spectre :

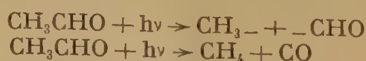
1re *région* : de 3 300 à 3 020 Å, on a un spectre de bandes; cette région est caractérisée par une fluorescence marquée.

2e *région* : de 3 020 à 2 820 Å environ, la netteté des bandes va en s'atténuant; cette région diffuse correspond, d'après Henri, au phénomène de prédissociation; la photolyse relèverait alors essentiellement du processus :



$$CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_3- + -CHO$$

3e *région* : au dessous de 2820 Å, les bandes disparaissent, le spectre est continu; on aurait alors simultanément les deux processus suivants :



$$CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_3- + -CHO$$
$$CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_4 + CO$$

(*) Nous nous sommes assurés que ce métal n'a aucune influence sur la vitesse de la réaction.

C'est donc dans la région diffuse du spectre, c'est-à-dire vers 3 000 Å, que des radicaux libres sont produits par photolyse de CH_3CHO avec le meilleur rendement.

b) *Lampe à vapeur de mercure.*

Le vase à réaction est irradié à l'aide d'une lampe en quartz à vapeur de mercure « Gallois », basse tension, à basculement, alimentée en courant *continu.*

On s'assure de la constance et de la reproductibilité d'émission de la lampe en contrôlant l'énergie électrique qui lui est fournie.

Après allumage de la lampe, il faut attendre 30 mn environ que celle-ci se mette en équilibre pour avoir une intensité d'irradiation constante.

Les longueurs d'ondes des principales raies émises par la lampe et leurs intensités relatives (*) sont indiquées sur la figure 3 (d'après le constructeur). La raie de résonance (2 537 Å) est relativement faible. Vers 3 000 Å, on observe trois raies intenses : 2 967, 3 023 et 3 130 Å.

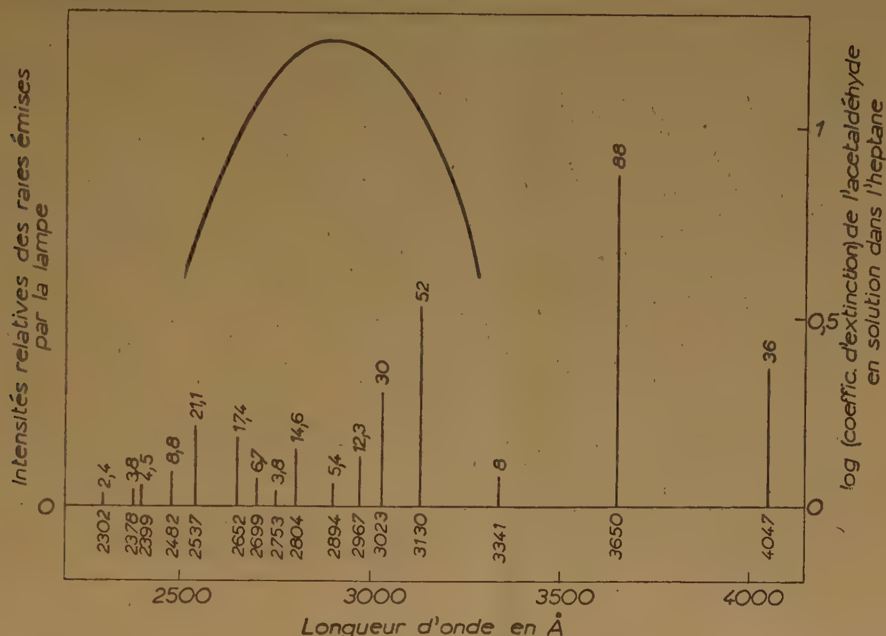


Fig. 3. — Spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure et spectre d'absorption de l'acétaldéhyde.

c) *Miroir réflecteur.*

Le faisceau lumineux émis horizontalement par la lampe est réfléchi à 90° dans le vase à réaction par un miroir en verre métallisé à l'aluminium (**). Ce métal a été préféré à l'argent en raison de son pouvoir réflecteur plus élevé dans l'ultraviolet ([10]).

d) *Grilles optiques.*

La diminution de l'intensité lumineuse pouvait être obtenue en interposant une grille optique entre la source et le vase à réaction. Nous avons utilisé à cette fin des toiles de cuivre pour tamis; elles ont été noircies par immersion dans un bain de sulfure d'ammonium, afin d'éviter toute réflexion parasite. La transmission de ces toiles a été mesurée au spectrophotomètre Beckman D.U.

Ces mesures nous ont montré que la transmission des toiles fines vendues dans le commerce est pratiquement indépendante de la maille de la toile (45 % environ de transmission). Aussi avons-nous fait appel à un second dispositif pour diminuer, dans d'autres rapports, l'intensité lumineuse : le secteur tournant à ouverture réglable.

(*) L'intensité de la radiation la plus intense (doublet jaune) a été prise arbitrairement égale à 100.

(**) Nous remercions très sincèrement M. le Professeur Chapelle, qui a bien voulu mettre à notre disposition son installation de métallisation.

e) *Secteur tournant à ouverture réglable.*

Deux disques identiques en duralumin de 19 cm de rayon sont montés l'un contre l'autre (fig. 4). A la périphérie de chaque disque sont découpés 8 secteurs identiques de dimensions égales aux parties pleines (ailes). On peut faire pivoter l'un des disques par rapport à l'autre et amener ainsi les ailes pleines de l'un à recouvrir plus ou moins complètement les secteurs évidés du second. Un dispositif permet de bloquer les disques dans une position déterminée l'un par rapport à l'autre. L'ensemble des deux disques est monté sur l'axe d'un moteur électrique, dont la vitesse, réglable grâce à un auto-transformateur VARIAC, peut être repérée par stroboscopie avec une ampoule au néon (*) et peut atteindre 3 500 tours par minute.

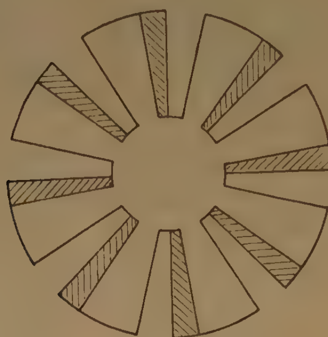


Fig. 4. — Schéma du secteur tournant à ouverture réglable.

Le secteur tournant à ouverture réglable ainsi obtenu vient intercepter le faisceau lumineux qui irradie le vase à réaction.

Dans une réaction photochimique dont la vitesse n'est pas proportionnelle à l'intensité lumineuse absorbée (ce qui est le cas ici, comme nous le montrerons), la lumière intermittente obtenue à l'aide d'un secteur tournant n'est équivalente à une lumière continue d'intensité égale à sa valeur moyenne par cycle qu'à des vitesses de rotation du secteur suffisamment élevées [cf., par ex., ([13]) p. 202 et ([14]) p. 138].

Dans ces conditions et en désignant par I_0 l'intensité de l'irradiation en l'absence de secteur, l'intensité effective est $\frac{I_0}{2}$ si les ailes du premier disque sont rigoureusement en face des ailes du second, puisqu'alors les périodes d'illumination sont égales aux périodes d'obscurcissement. L'intensité effective transmise par le secteur devient nulle si les ailes du premier disque recouvrent exactement les évidements de l'autre. Autrement dit, avec ce dispositif, l'intensité effective peut varier entre O et $\frac{I_0}{2}$.

f) *Filtre optique.*

Pour certaines déterminations (en particulier rendement quantique), il a été nécessaire d'utiliser un filtre optique ne laissant passer du spectre émis par la lampe à vapeur de mercure, que les longueurs d'onde voisines de 3 000 Å, ceci avec une transmission convenable.

L'ensemble des solutions de sels métalliques proposé par BOWEN ([12]) répond à ces conditions; il laisse essentiellement passer les raies 2 967, 3 023 et 3 130 Å du mercure.

Ce filtre optique est constitué de deux cellules placées en série. L'une de 10 cm d'épaisseur, contient une solution aqueuse à 145 g/l de $SO_4Ni, 6\text{-}7\ H_2O$ + 41,5 g/l de $SO_4Co, 7\ H_2O$; l'autre de 3 cm d'épaisseur, contient une solution de $SO_4Cu, 5H_2O$ à 5 g/l.

(*) Une électrode de l'ampoule au néon est masquée de sorte qu'on ne perçoit que 50 éclairements par seconde. Le secteur tournant comportant 8 ouvertures, on obtiendra la première extinction pour une vitesse de rotation du secteur de $\frac{50 \times 60}{8} = 375$ t/mn. L'extinction suivante sera obtenue pour 750 t/mn, etc... De cette façon, on ne peut pas mesurer une vitesse quelconque de rotation du secteur; on sait seulement repérer les vitesses multiples de 375 t/mn.

CHAPITRE II

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

A. — Expériences préliminaires en lumière non filtrée.

1. *Déroulement d'une manipulation et allure générale de la réaction en fonction du temps* (fig. 5).

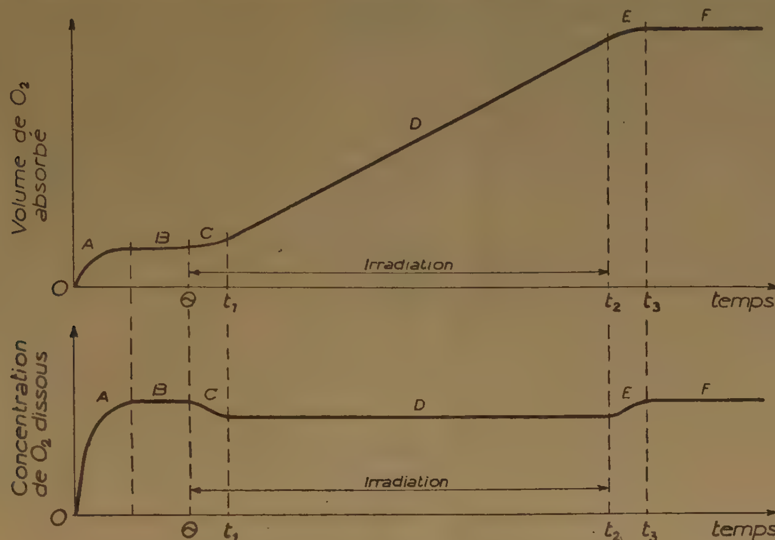


Fig. 5. — Allure générale de la réaction en fonction du temps.

Dans nos expériences, la photo-oxydation de l'acétaldéhyde liquide est suivie par des mesures volumétriques d'absorption d'oxygène à pression constante. Pour que la vitesse de dissolution de l'oxygène soit réglée par l'acte chimique et non par un phénomène de diffusion, il faut que la phase liquide soit rendue homogène par une agitation suffisamment vive (ces conditions seront précisées au paragraphe 2).

L'acétaldéhyde pur (45 cm³) est introduit dans le vase à réaction par distillation sous vide; la lampe à vapeur de mercure, recouverte de son cache, est allumée et prend peu à peu son régime de fonctionnement. On introduit alors dans le vase à réaction l'oxygène purifié, à la pression désirée; on constate alors (cf. fig. 5) une légère consommation d'oxygène dûe à la dissolution physique de l'oxygène dans l'acétaldéhyde (période A), jusqu'à ce que ce dernier soit saturé; puis, si la température d'expérience est suffisamment basse pour que la réaction thermique soit insensible, l'absorption d'oxygène cesse pratiquement (période B). On enlève alors le cache de la lampe (instant θ) et la réaction photochimique démarre. Celle-ci consommant de l'oxygène dissous, la concentration de celui-ci tombe en dessous de la concentration à saturation, ce qui entraine une nouvelle dissolution d'oxygène, de sorte que la pression d'oxygène dans la burette tend à diminuer; mais on la maintient constamment à sa valeur initiale en élevant le niveau du mercure dans la burette graduée. La vitesse de dissolution, nulle à l'instant où nous avons commencé à irradier, augmente progressivement (période C). Elle atteint bientôt (instant t_1) une valeur constante (période D); de même la concentration de l'oxygène dissous acquiert une valeur stationnaire (période D), qui est nécessairement légèrement inférieure à la concentration à saturation.

Remarquons que la vitesse que nous observons pendant la période C est inférieure à la vitesse de régime (période D) pour deux raisons :

a) les concentrations stationnaires des radicaux libres ne s'établissent pas instantanément; la vitesse de réaction est donc tout d'abord inférieure à la vitesse stationnaire;

b) notre appareil mesure la vitesse de dissolution de l'oxygène gazeux dans la phase liquide; or cette vitesse ne devient égale à la vitesse réelle de réaction qu'en régime stationnaire.

D'une manière analogue, lorsque l'irradiation est arrêtée (instant t_2), il s'établit pendant quelques instants un régime non stationnaire (période E) avant que la vitesse redevienne nulle (instant t_3) et que, par suite, l'acétaldéhyde soit à nouveau saturé en oxygène (période F).

L'analyse quantitative des phénomènes non stationnaires est délicate. Les résultats présentés dans tout ce qui suit ne se rapportent qu'à des vitesses d'absorption d'oxygène mesurées lorsque le régime stationnaire est établi (période D). *Cette vitesse stationnaire de dissolution de l'oxygène constitue donc une mesure de la vitesse d'oxydation photochimique de l'acétaldéhyde liquide pour la concentration stationnaire de l'oxygène dissous.*

On admet généralement, en première approximation, que cette concentration stationnaire de l'oxygène dissous est égale à sa solubilité dans le liquide. En fait, elle lui est nécessairement un peu inférieure; la différence entre ces deux concentrations est d'autant plus faible que la réaction est plus lente.

2. *Influence de la vitesse d'agitation.*

Nous nous sommes assurés que, dans nos expériences, la mesure de la vitesse de réaction n'était pas faussée par des phénomènes de diffusion de l'oxygène dans la phase liquide. Il faut pour cela que la concentration

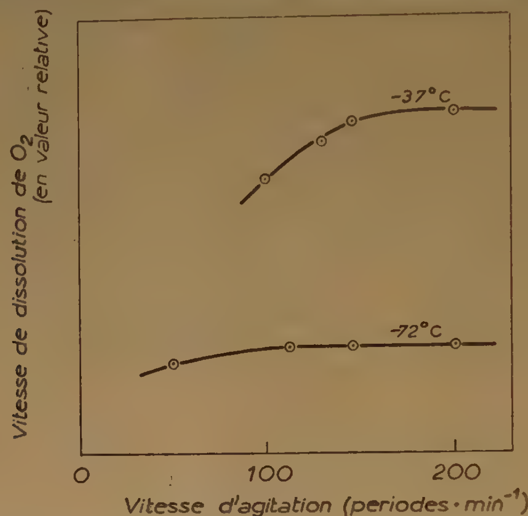


Fig. 6. — Influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse de dissolution de O_2; pO_2 = 200 mm Hg.

de l'oxygène dissous soit pratiquement la même en tous les points de l'aldéhyde liquide. L'absorption de lumière n'ayant lieu que dans une zone très localisée de la phase liquide (*) et l'apport d'oxygène se faisant uniquement

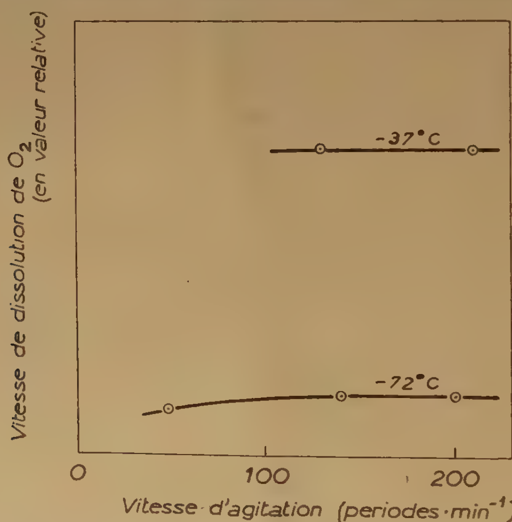


Fig. 7. — Influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse de dissolution de O_2; pO_2 = 730 mm Hg.

par la surface libre de celle-ci, il convient d'homogénéiser le liquide par une agitation suffisamment vive.

Les courbes des figures 6 et 7 se rapportent à des conditions expérimentales (pression d'oxygène et tempé-

(*) En effet, une épaisseur de quelques millimètres d'acétaldéhyde liquide suffit à absorber de façon pratiquement complète celles des radiations émises par la lampe qui sont photochimiquement actives [18].

rature) voisines des conditions extrêmes dans lesquelles nous nous sommes placés au cours de ce travail. Ces courbes donnent la vitesse de dissolution de l'oxygène (en régime stationnaire) en fonction de la vitesse d'agitation (nombre de périodes par minute). Il est clair que, quelles que soient les conditions de pression et de température, *la vitesse de dissolution est indépendante de la vitesse d'agitation lorsque celle-ci est voisine de 200 périodes par minute; c'est cette vitesse d'agitation que nous avons adoptée dans toutes nos expériences ultérieures.*

3. *Réaction thermique.*

Aux basses températures auxquelles nous avons étudié la photo-oxydation, l'acétaldéhyde pur (non peroxydé) ne réagit pratiquement pas avec l'oxygène dans l'obscurité.

Par contre, si l'aldéhyde a été préalablement peroxydé photochimiquement, il continue à s'oxyder lentement à l'obscurité, du moins à des températures supérieures à — 65° C environ. Ceci se traduit pratiquement par le fait qu'après arrêt de l'irradiation (instant t_2, fig. 5) et après les quelques instants correspondant au régime non stationnaire (période E post-photochimique), de l'oxygène continue à être absorbé, à une vitesse très faible, mais non nulle, qui représente la vitesse de la réaction thermique (la période F ne se traduit plus par un palier parallèle à l'axe du temps).

Dans les conditions expérimentales où la vitesse V_{th} de la réaction thermique n'est pas négligeable devant celle V_{ph} de la photoréaction, la vitesse d'absorption d'oxygène *mesurée* sous irradiation, représente la vitesse *globale* V d'oxydation de l'acétaldéhyde.

Comme nous le montrera l'étude cinétique rapportée plus loin, la photo-oxydation de l'aldéhyde relève d'un mécanisme en chaînes de radicaux libres; il est très vraisemblable que la réaction thermique relève du même mécanisme, au processus d'initiation près : l'initiation photochimique des chaînes implique un processus purement photochimique, tandis que la réaction thermique est probablement initiée par la décomposition thermique (en radicaux libres) des substances peroxydiques formées.

Comme nous le montreront par ailleurs des expériences effectuées à — 87° C (température à laquelle la réaction thermique est insensible), la vitesse de la réaction photochimique est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée, c'est-à-dire que la rupture des chaînes implique la disparition des porteurs de chaînes deux à deux.

Il est alors facile de montrer [cf. ([13]) p. 198] que la vitesse globale V d'oxydation sous irradiation est liée à la vitesse V_{ph} de photo-oxydation et à la vitesse V_{th} d'oxydation thermique par la relation :

$$V^2 = V_{ph}^2 + V_{th}^2$$

Autrement dit, la vitesse V_{ph} de la photo-oxydation (supposée isolée) peut être calculée à partir des valeurs mesurées pour la vitesse globale V et pour la vitesse V_{th} d'oxydation thermique à l'aide de la relation :

$$\boxed{V_{ph} = (V^2 - V_{th}^2)^{\frac{1}{2}}}$$

Nous avons appliqué à nos résultats expérimentaux cette correction de « réaction obscure » chaque fois qu'elle n'était pas négligeable. De toutes façons d'ailleurs, par suite de la forme mathématique de l'expression précédente et du fait que V_{th} était toujours petite devant V, cette correction ne diminue que très peu le chiffre mesuré.

La vitesse V_{th} de la réaction thermique croit avec le taux de peroxydation de l'aldéhyde, mais dans nos expériences elle demeurait suffisamment faible et variait assez lentement avec le temps pour pouvoir être considérée comme constante pendant 40 mn environ, pour effectuer la correction de « réaction obscure ».

Aussi, dans nos expériences, avons-nous toujours déterminé la vitesse globale V en suivant l'absorption d'oxygène pendant 20 mn environ d'irradiation et la vitesse V_{th} de la réaction thermique d'après la pente moyenne de la courbe de consommation d'oxygène pendant les 20 mn qui suivaient l'arrêt de l'irradiation.

B. — Résultats expérimentaux en lumière non filtrée.

1. *Influence de l'intensité lumineuse*

Les radiations émises par la lampe et photochimiquement actives sont pratiquement absorbées complètement par une épaisseur d'aldéhyde liquide de quelques millimètres seulement [18].

Dans ces conditions, en diminuant l'intensité lumineuse incidente, on diminue dans le même rapport l'intensité lumineuse absorbée.

Rappelons que la diminution de l'intensité lumineuse était obtenue en interposant entre la source et le vase à réaction, soit une grille optique de transmission connue, soit un secteur tournant à ouverture réglable.

a) *Résultats obtenus avec une grille optique de transmission égale à 45 %.*

En réduisant l'intensité lumineuse à 45 % environ de sa valeur, nous avons constaté que le rapport des deux vitesses de photo-oxydation mesurées (toutes autres choses égales par ailleurs) est égal à 0,69, valeur qui est très voisine de $(0{,}45)^{1/2} = 0{,}67$. Ce résultat montre que la vitesse de photo-oxydation est sensiblement proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée.

Cette conclusion est encore plus nette si l'on utilise, à la place d'une grille, le secteur tournant à ouverture réglable, qui a été décrit précédemment et qui permet de donner à l'intensité lumineuse toute valeur comprise entre O et $\frac{I_0}{2}$, en désignant par I_0 l'intensité lumineuse en l'absence de secteur tournant.

b) *Résultats obtenus avec le secteur tournant.*

Rappelons tout d'abord que, dans une réaction photochimique dont la vitesse n'est pas proportionnelle à l'intensité lumineuse absorbée (ce qui est le cas ici), la lumière intermittente obtenue à l'aide d'un secteur tournant n'est équivalente à une lumière continue d'intensité égale à sa valeur moyenne par cycle qu'à des vitesses de rotation du secteur suffisamment élevées.

Il convenait donc tout d'abord de préciser ces conditions, c'est-à-dire de rechercher à partir de quelle vitesse de rotation du secteur celle-ci n'a plus d'influence sur la vitesse de la réaction. L'expérience nous a montré (cf. par ex. fig. 8) que, dans nos conditions expérimentales, une vitesse de rotation de 1 500 t/mn était très largement suffisante pour être dans les conditions d'utilisation requises. C'est cette vitesse de rotation que nous avons donc utilisée dans toutes nos expériences.

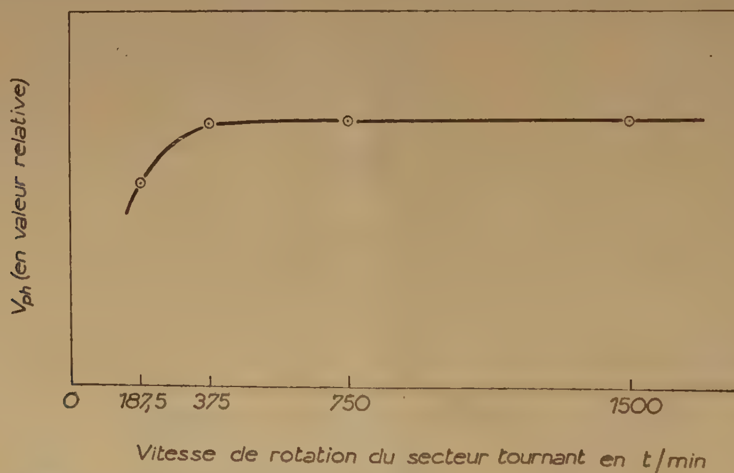


Fig. 8. — Influence de la vitesse de rotation du secteur tournant sur la vitesse de réaction; T = — 69° C; pO_2 = 650 mm Hg.

Comme le montre clairement la figure 9, *la vitesse d'oxydation photochimique est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée*, comme dans les expériences de Bowen et Tietz [3].

C'est également ce qui ressort des résultats expérimentaux rapportés sur la figure 10, car les trois courbes de cette figure sont affines deux à deux (perpendiculairement à l'axe des abscisses) dans des rapports égaux aux racines carrées des rapports des intensités lumineuses correspondantes.

2. *Influence de la pression d'oxygène.*

Les figures 10 et 11 montrent clairement que, lorsqu'on augmente la pression d'oxygène pO_2 au-dessus de l'aldéhyde liquide depuis la plus basse pression employée (1/5 atm environ), *la vitesse* V_{ph} *d'oxydation photochimique* croît tout d'abord, puis *tend vers une limite* $(V_{ph})_{\infty}$.

Toutes autres choses égales par ailleurs, la pression à partir de laquelle cette vitesse limite est pratiquement atteinte est indépendante de l'intensité lumineuse (cf. fig. 10); par contre, elle est d'autant plus élevée

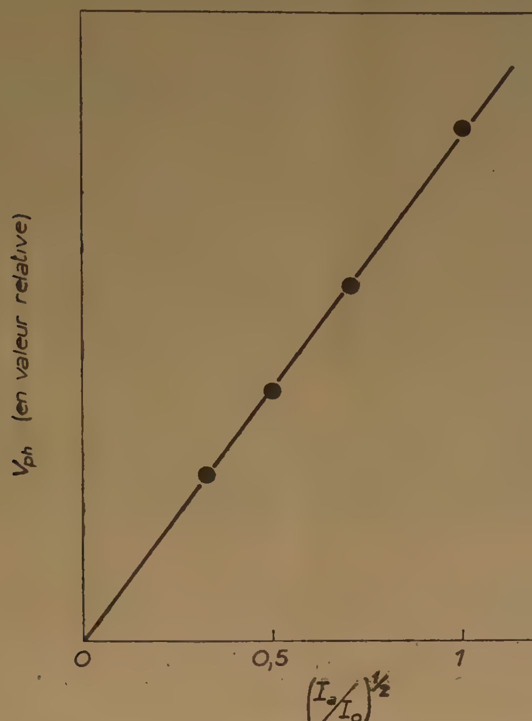


Fig. 9. — Influence de l'intensité lumineuse sur la vitesse d'oxydation photochimique; T = — 87° C; pO_2 = 650 mm Hg.

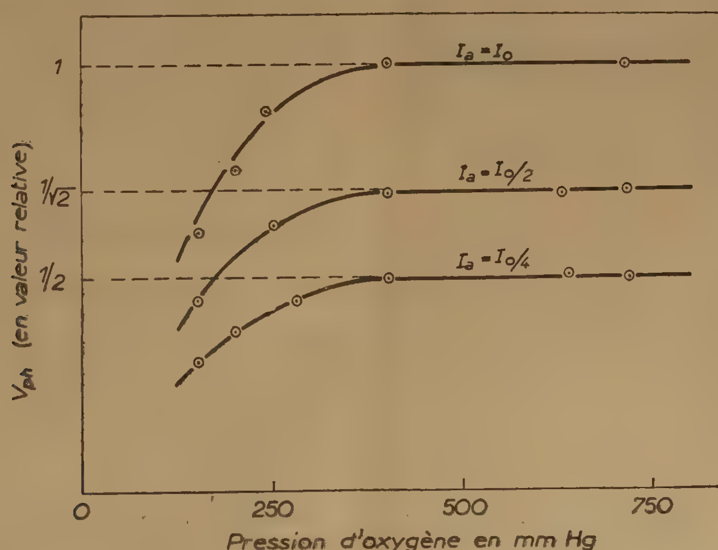


Fig. 10. — Influence de la pression d'oxygène sur la vitesse d'oxydation photochimique à trois intensités lumineuses; T = — 44° C

que la température est elle-même plus forte (cf. fig. 11), mais, dans toutes nos expériences (effectuées à des

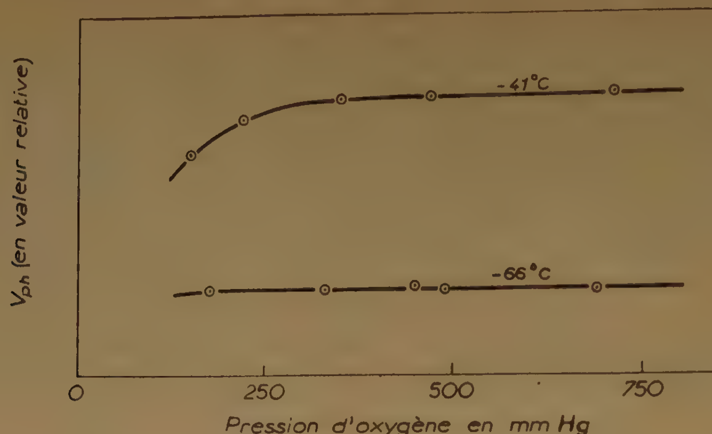


Fig. 11. — Influence de la pression d'oxygène sur la vitesse d'oxydation photochimique.

températures inférieures à — 40° C) cette pression reste inférieure à $\frac{1}{2}$ atm.

Remarque. — Les expériences en lumière non filtrée d'une même série correspondent à des conditions d'irradiation identiques. Par contre, d'une série à une autre (représentée chacune par l'une des figures 6 à 12), les conditions d'irradiation ne sont pas restées les mêmes, car nous avons été amenés, au cours de notre travail, à modifier plusieurs fois l'emplacement de la lampe à irradiation. On ne peut donc pas comparer, en valeur absolue, les vitesses d'oxydation mesurées dans une série d'expériences à celles notées dans une autre série, puisqu'elles correspondent à des intensités lumineuses incidentes différentes; c'est pourquoi, dans les figures 6 à 12, la vitesse de réaction est seulement représentée en valeur relative.

C. — Résultats expérimentaux en lumière filtrée.

1. *But de ces expériences.*

Toutes les expériences relatées ci-dessus ont été faites en irradiant l'acétaldéhyde liquide avec l'ensemble des raies émises par la lampe à vapeur de mercure (lumière non filtrée).

Mais certaines caractéristiques cinétiques de la réaction ne peuvent être déterminées qu'en lumière filtrée. Il en est ainsi pour le rendement quantique de la réaction; en effet, pour déterminer celui-ci, il faut mesurer, dans les mêmes conditions, la vitesse de photo-oxydation et le nombre de photons réellement absorbés par unité de temps par l'aldéhyde. Comme la lampe à vapeur de mercure émet de nombreuses radiations qui ne sont pas absorbées, il convient de les éliminer à l'aide de filtres. Le filtre employé et précédemment décrit (cf. chap. I, p. 14) ne transmet essentiellement que les raies 2 967, 3 023 et 3 130 Å, qui sont fortement absorbées par l'acétaldéhyde liquide et qui sont photochimiquement actives.

2. *Influence du filtre sur la vitesse de photo-oxydation.*

Les deux courbes de la figure 12 montrent l'influence du filtre sur les variations de la vitesse de réaction avec la pression d'oxygène. Ces deux courbes se déduisant l'une de l'autre par une simple affinité (perpendiculairement à l'axe des abscisses), on peut en conclure que l'interposition du filtre optique n'a, sur la réaction, d'autre conséquence qu'une diminution de vitesse, dûe à une certaine absorption, par le filtre, des radiations photochimiquement actives.

3. *Influence de la température.*

La figure 13 représente l'influence de la température sur la vitesse $(V_{ph})_\infty$ de photo-oxydation de l'acétaldéhyde liquide à une pression d'oxygène « notable » (650 mm Hg) et en lumière filtrée (mais sans grille, ni secteur tournant).

La pente de la droite de la figure 13 permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction :

$$(E_{ph})_{\infty} = 3{,}5 \pm 0{,}2 \text{ Kcal.}$$

4. *Actinométrie et rendement quantique; vitesse absolue.*

La détermination du rendement quantique d'une photo-oxydation consiste à mesurer, dans les mêmes conditions expérimentales, le nombre de molécules d'oxygène consommées et le nombre de photons absorbés

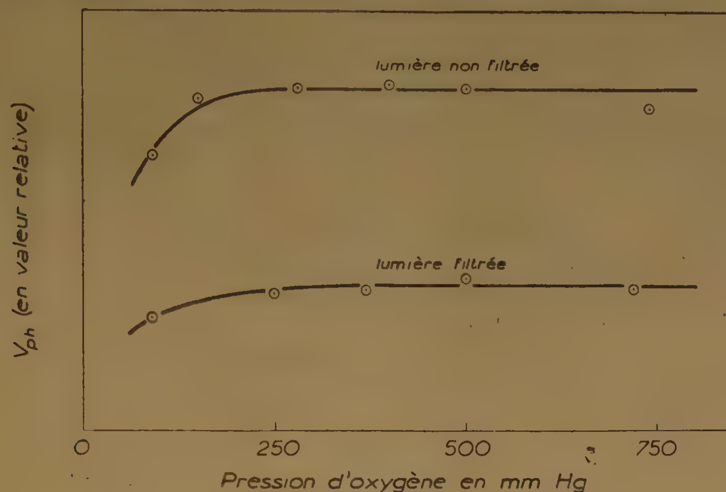


Fig. 12. — Influence du filtre optique sur la vitesse de photo-oxydation à — 64° C.

pendant le même intervalle de temps, le rendement quantique étant, par définition, le rapport de ces deux nombres.

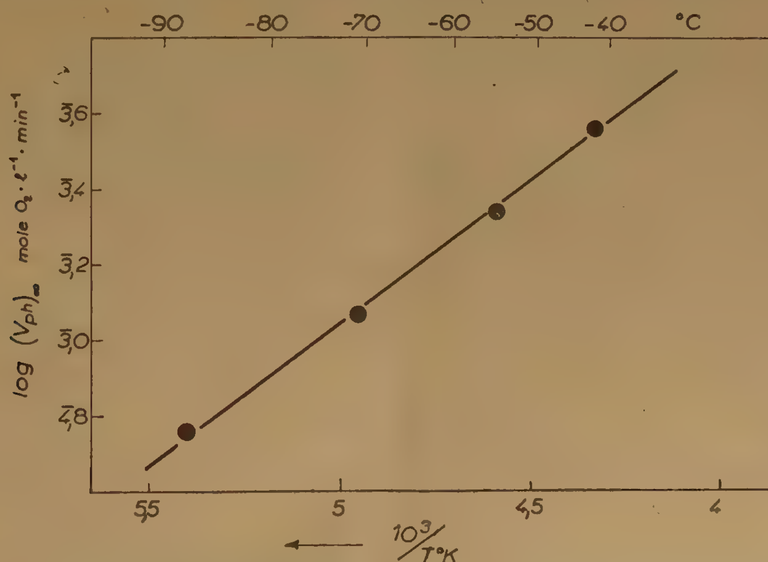


Fig. 13. — Influence de la température sur la vitesse de photo-oxydation; pO_2 = 650 mm Hg.

Le nombre de molécules d'oxygène consommées photochimiquement a été mesuré comme précédemment. Quant au nombre de photons absorbés par l'acétaldéhyde, nous l'avons déterminé en remplaçant, dans le vase à réaction, l'aldéhyde par une solution actinométrique d'oxalate d'uranyle. En effet, la décomposition photochimique de ce sel a un rendement quantique sensiblement constant et voisin de 0,55 aux alentours

de 3 000 Å, [cf. [11], p. 255], c'est-à-dire dans le domaine spectral où se trouvent les raies du mercure transmises par le filtre et photochimiquement actives vis-à-vis de l'acétaldéhyde.

La solution actinométrique utilisée était une solution aqueuse 0,05 M d'oxalate d'uranyle [cf. [11] p. 254]. La quantité d'acide oxalique décomposé en un temps donné était dosée, par différence, à l'aide d'une solution aqueuse 0,05 M de permanganate de potassium. Les radiations lumineuses voisines de 3 000 Å étaient complètement absorbées par la solution actinométrique.

Afin de décomposer une quantité appréciable d'acide oxalique en un temps raisonnable, nous avons utilisé, pour ces expériences actinométriques, une intensité lumineuse (filtrée) beaucoup plus élevée (*) que dans les expériences précédentes; nous avons alors trouvé que le nombre d'einstein absorbés par minute par la phase liquide est égal à :

$$\frac{5}{2} \cdot \frac{0{,}05 \cdot 0{,}51}{1000} \cdot \frac{1}{0{,}55} \cdot \frac{1}{1020} \# 11{,}3 \cdot 10^{-8} \text{ einstein} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Dans les mêmes conditions d'irradiation et à des pressions d'oxygène « notables » (**), le nombre de moles O_2 consommées photochimiquement, par minute, à — 86° C, par l'acétaldéhyde liquide a été trouvé égal à :

$$\frac{4{,}2}{22\,400} \# 18{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ mole } O_2 \cdot \text{min}^{-1}.$$

Comme le volume d'acétaldéhyde liquide était de 45 cm³, l'intensité lumineuse absorbée par l'acétaldéhyde était de :

$$11{,}3 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1\,000}{45} \# 2{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ einstein} \cdot l^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

et la vitesse de photo-oxydation était de :

$$(V_{ph})_\infty \# 18{,}7 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1\,000}{45} \# 4 \cdot 10^{-3} \text{ mole } O_2 \cdot l^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Dans ces conditions, le rendement quantique ϕ de la réaction est de :

$$\phi \# \frac{4 \cdot 10^{-3}}{2{,}5 \cdot 10^{-6}} \# 1{,}6 \cdot 10^3$$

Ce chiffre ne doit être considéré que comme un ordre de grandeur; en effet, l'intensité lumineuse utilisée, bien que provoquant une vitesse de photo-oxydation importante à — 86° C, est encore trop faible pour amener la décomposition photochimique d'une quantité importante d'acide oxalique, même après une irradiation de plusieurs heures (17 h); l'erreur relative dans la mesure, par différence, de cette quantité est donc notable, ce qui introduit une erreur relative importante dans la détermination du rendement quantique ϕ; mais le résultat important est que ce rendement quantique est élevé; il varie évidemment avec la température comme la vitesse de la réaction.

En résumé, pour une intensité lumineuse absorbée I_a *voisine de* $2{,}5 . 10^{-6}$ *einstein* $. l^{-1} .$ *min* $^{-1}$, *à* — 86° C *et à des pressions d'oxygène « notables », la vitesse de photo-oxydation* $(V_{ph})_\infty$ *de l'acétaldéhyde liquide est voisine de* $4 . 10^{-3}$ *mole* $O_2 . l^{-1} .$ *min*$^{-1}$ *et le rendement quantique* ϕ *de la réaction est supérieur à* 10^3.

D. — Conclusion.

Les caractéristiques cinétiques essentielles de l'oxydation photochimique de l'acétaldéhyde liquide en acide peracétique sont les suivantes :

a) le rendement quantique est élevé (supérieur à 10^3 dans nos conditions expérimentales);

b) la vitesse V_{ph} de la réaction est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée I_a, comme dans les expériences de Bowen et Tietz [3];

c) lorsque la pression d'oxygène pO_2 au-dessus du liquide augmente, V_{ph} croit tout d'abord, puis tend vers

(*) Grâce à l'emploi d'une lentille en quartz.
(**) C'est-à-dire à des pressions auxquelles la vitesse de la réaction est indépendante de la pression.

une limite $(V_{ph})_\infty$; toutes autres choses égales par ailleurs, la pression à partir de laquelle cette vitesse limite est pratiquement atteinte est indépendante de l'intensité lumineuse absorbée, mais est d'autant plus élevée que la température est elle-même plus forte;

d) l'énergie d'activation globale mesurée pour $(V_{ph})_\infty$ est voisine de 3,5 Kcal.

Toutes nos expériences ont été effectuées sur l'acétaldéhyde pur, parce qu'aux basses températures utilisées ici, l'acétaldéhyde est très peu soluble dans les solvants classiques; mais Bowen et Tietz (3) ont montré qu'à la température ambiante et pour $pO_2 = 1$ atm, la vitesse de photo-oxydation en solution est sensiblement proportionnelle à la concentration de l'acétaldéhyde dissous.

En résumé, la vitesse de photo-oxydation, en acide peracétique, de l'acétaldéhyde, en phase liquide (pur ou en solution), peut être représentée par la relation empirique :

$$V_{ph} = \mathcal{F} \cdot (V_{ph})_\infty \qquad \text{(A } bis\text{)}$$

avec :

$$(V_{ph})_\infty = k I_a^{\frac{1}{2}} (CH_3CHO) \qquad \text{(B)}$$

$\mathcal{F}$ étant une fonction décroissante de la température, mais une fonction croissante de pO_2 qui tend vers 1 quand pO_2 augmente (*) et k variant avec la température absolue T comme la fonction $e^{-3.500/RT}$.

CHAPITRE III

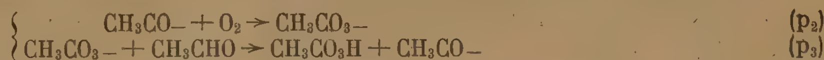
DISCUSSION

A. — Mécanisme de formation de l'acide peracétique.

Quel mécanisme permet de rendre compte des caractéristiques cinétiques de la réaction primaire d'oxydation photochimique, en phase liquide, de l'acétaldéhyde en acide peracétique?

1. *Schéma proposé.*

Du fait que le rendement quantique global de la réaction est très supérieur à 1, il est clair que cette photo-oxydation relève d'un *mécanisme en chaînes longues.* Il est en outre très vraisemblable que, comme l'a suggéré Backström (1) dès 1934, la propagation des chaînes implique les deux processus :



$$\begin{cases} CH_3CO- + O_2 \rightarrow CH_3CO_3- & (p_2) \\ CH_3CO_3- + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO_3H + CH_3CO- & (p_3) \end{cases}$$

qui sont en effet les réactions élémentaires les plus simples susceptibles d'interpréter la formation d'acide peracétique. Les deux porteurs de chaînes sont alors les radicaux CH_3CO — et CH_3CO_3 —.

Le fait que la vitesse d'oxydation est proportionnelle à la *racine carrée* de l'intensité lumineuse absorbée indique que la rupture des chaînes résulte de la disparition *deux à deux* de radicaux libres. Comme les chaines sont longues, les radicaux en concentrations stationnaires les plus fortes sont les porteurs de chaînes. Il est donc logique d'admettre, comme l'ont supposé Bolland et al. (cf. [19]) et Niclause (cf. [22], [23], [24]) pour d'autres réactions en chaînes, que la *rupture* des chaînes est dûe à l'interaction de *deux* quelconques des *porteurs de chaînes* (ici CH_3CO — et CH_3CO_3 —).

Quant à l'*initiation* des chaînes, elle est nécessairement due à la décomposition, après absorption d'un photon $h\nu$, d'une molécule d'acétaldéhyde en radicaux libres R — :



$$CH_3CHO + h\nu \rightarrow \text{radicaux libres } R- \qquad (i_{ph})$$

(*) Dans nos expériences de photo-oxydation de l'acétaldéhyde liquide, à des températures inférieures à — 40° C, $\mathcal{F}$ est pratiquement égal à 1 lorsque pO_2 est supérieur à $\frac{1}{2}$ atm.

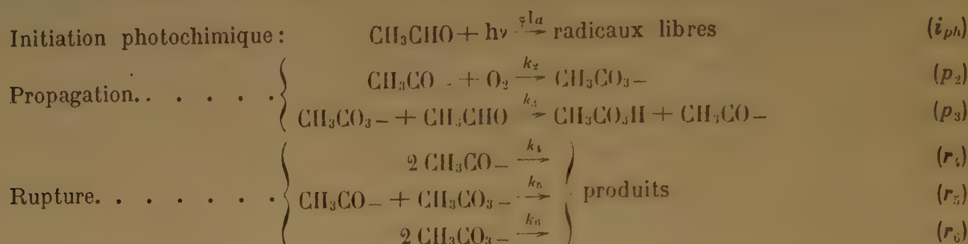
Du fait que les chaines sont longues, la nature chimique exacte (*) de ces radicaux R — importe peu du point de vue cinétique, car si l'un ou les deux ne sont pas des porteurs de chaînes, ils réagissent avec l'acétaldéhyde, avant ou après fixation d'oxygène, pour donner un porteur de chaînes CH_3CO — :



$$R- \text{ ou } RO_2- + CH_3CHO \rightarrow RH \text{ ou } RO_2H + CH_3CO- \qquad (t)$$

Par conséquent, chaque photon actif donne finalement naissance à deux radicaux porteurs de chaînes.

On est ainsi amené logiquement à proposer le mécanisme en chaînes par radicaux libres suivant pour représenter la réaction de photo-oxydation, en phase liquide, de l'acétaldéhyde en acide peracétique :



Initiation photochimique : $CH_3CHO + h\nu \xrightarrow{\varphi I_a}$ radicaux libres (i_{ph})

Propagation. . . . . .
$$CH_3CO- + O_2 \xrightarrow{k_2} CH_3CO_3- \qquad (p_2)$$
$$CH_3CO_3- + CH_3CHO \xrightarrow{k_3} CH_3CO_3H + CH_3CO- \qquad (p_3)$$

Rupture. . . . . . .
$$2\,CH_3CO- \xrightarrow{k_4} \text{produits} \qquad (r_4)$$
$$CH_3CO- + CH_3CO_3- \xrightarrow{k_5} \text{produits} \qquad (r_5)$$
$$2\,CH_3CO_3- \xrightarrow{k_6} \text{produits} \qquad (r_6)$$

Une analyse cinétique absolument rigoureuse du schéma précédent serait très complexe. Mais elle se simplifie considérablement du fait que l'on a très sensiblement, lorsque les chaînes sont suffisamment longues :

$$k_2(CH_3CO-)\,(O_2) = k_3(CH_3CO_3-)\,(CH_3CHO)$$

En admettant en outre que les radicaux libres sont en concentration quasi-stationnaire, on calcule l'expression suivante pour la vitesse d'oxydation photochimique de l'acétaldéhyde en acide peracétique (**) :

$$\frac{d(CH_3CO_3H)}{dt} = V_{ph} = \left[\frac{k_6^{\frac{1}{2}}}{(k_4\beta^2 + k_5\beta + k_6)^{\frac{1}{2}}}\right] \frac{k_3}{k_6^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\varphi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} I_a^{\frac{1}{2}} (CH_3CHO) \qquad (C)$$

en posant :

$$\beta = \frac{(CH_3CO-)}{(CH_3CO_3-)} = \frac{k_3(CH_3CHO)}{k_2(O_2)} \qquad (D)$$

Les processus r_4, r_5 et r_6 étant des processus biparticulaires de rupture des chaînes, leurs énergies d'activation sont très faibles (pratiquement négligeables) et les constantes de vitesse k_4, k_5 et k_6 ne diffèrent guère entre elles que par leurs « facteurs stériques ». Par conséquent, si β est voisin de 1, les trois termes de la somme $k_4\beta^2 + k_5\beta + k_6$ sont du même ordre de grandeur et l'expression (C) ne peut pas se simplifier.

Elle prend par contre une forme plus simple dans les deux cas limites suivants :

1er CAS : β *très grand devant* 1.

Cette condition signifie que la concentration des radicaux CH_3CO — est très grande devant celle des radicaux CH_3CO_3 —. Le seul processus de rupture important est alors le processus r_4. Dans ce cas, l'expression (C) se réduit pratiquement à :

$$(V_{ph})_a = \frac{k_2}{k_4^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\varphi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} I_a^{\frac{1}{2}} (O_2) \qquad (E)$$

(*) D'après HENRI (8) et BLACET (9), la décomposition photochimique, vers 3 000 Å, de la molécule CH_3CHO donnerait essentiellement naissance aux radicaux CH_3 — et — CHO.

(**) (O_2) représente la concentration stationnaire de l'oxygène *dissous*. Le produit $\varphi\ I_a$ représente la vitesse d'initiation des chaînes, c'est-à-dire le *nombre de chaînes* initiées en moyenne par unité de temps et par unité de volume ; φ désigne le rendement quantique primaire de l'initiation des chaînes.

D'autre part, k_4, k_5 et k_6 représentent les constantes de vitesse des processus biparticulaires de rupture, de sorte que, par exemple, la vitesse de disparition des radicaux CH_3CO_3 — par le processus r_6 est égale à $2k_6(CH_3CO_3 -)^2$.

2e CAS : β *très petit devant* 1.

Dans ce cas, la concentration des radicaux CH_3CO — est très petite devant celle des radicaux CH_3CO_3 — et le seul processus de rupture important est le processus r_6. L'expression (C) s'écrit alors simplement :

$$(V_{ph})_L = \frac{k_3}{k_6^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\varphi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} I_a^{\frac{1}{2}} (CH_3CHO) \qquad \text{(F)}$$

***

Remarquons que le facteur β peut être décomposé en un produit de deux rapports, à savoir un rapport de constantes de vitesse k_3/k_2 et un rapport de concentrations $(CH_3CHO)/(O_2)$.

Le rapport $(CH_3CHO)/(O_2)$ est sûrement supérieur à 1 (*).

Par contre, la constante de vitesse k_3 est certainement beaucoup plus petite que la constante k_2, car il a été montré, pour des réactions d'oxydation analogues (cf. [19], [20]), que la fixation de O_2 moléculaire par un radical R — (ici CH_3CO —) (processus p_2) a lieu beaucoup plus facilement que l'arrachement d'un atome H d'une molécule RH (ici CH_3CHO) par un radical peroxydique RO_2 — (ici CH_3CO_3 —) (processus p_3), c'est-à-dire que l'énergie d'activation E_3 est supérieure à E_2.

Il en résulte que β est une fonction croissante de la température, mais une fonction décroissante de la pression d'oxygène. Suivant la température et la pression d'oxygène, β peut donc avoir des valeurs très variables par rapport à l'unité.

2. *Confrontation à l'expérience.*

Rappelons que, d'après nos résultats expérimentaux et ceux de Bowen et Tietz ([3]), la vitesse de photo-oxydation, en acide peracétique, de l'acétaldéhyde liquide ou dissous, peut être représentée par la relation empirique :

$$V_{ph} = \mathcal{F} \cdot k I_a^{\frac{1}{2}} (CH_3CHO) \qquad \text{(A)}$$

ou encore :

$$V_{ph} = \mathcal{F} \cdot (V_{ph})_\infty \qquad \text{(A bis)}$$

en posant :

$$(V_{ph})_\infty = k I_a^{\frac{1}{2}} (CH_3CHO) \qquad \text{(B)}$$

$\mathcal{F}$ étant une fonction décroissante de la température, mais une fonction croissante de pO_2 qui tend vers 1 quand pO_2 augmente.

La relation empirique (A) est analogue à la relation théorique (C); en effet :

a) dans les deux relations (A) et (C), V_{ph} est proportionnel à $I_a^{1/2}$;

b) lorsque pO_2 [et par suite la concentration (O_2) de l'oxygène dissous] augmente et atteint des valeurs suffisamment fortes, le rapport $\beta = k_3 (CH_3CHO)/k_2(O_2)$ diminue et devient très petit devant 1, le facteur $k_6^{\frac{1}{2}} / (k_4\beta^2 + k_5\beta + k_6)^{\frac{1}{2}}$ de l'expression théorique (C) de V_{ph} augmente et tend vers 1, tout comme le facteur $\mathcal{F}$ de l'expression empirique (A);

c) tout comme $\mathcal{F}$, le facteur $k_6^{\frac{1}{2}} / (k_4\beta^2 + k_5\beta + k_6)^{\frac{1}{2}}$ est indépendant de I_a et est une fonction décroissante de la température, puisque β augmente au contraire avec la température;

d) l'expression empirique (B) de la vitesse limite $(V_{ph})_\infty$ à des pressions d'oxygène « notables » est analogue à l'expression théorique (F) vers laquelle tend la vitesse calculée à partir du schéma, lorsque β devient très petit devant 1; dans l'expression empirique, comme dans la relation théorique, la vitesse limite est indépendante de la pression de l'oxygène, mais est proportionnelle à la concentration de l'acétaldéhyde.

(*) En effet, à 25° C et à la pression atmosphérique, la solubilité de l'oxygène dans de nombreux liquides organiques est de l'ordre de grandeur de 10^{-3} fraction molaire (cf. [27]); elle diminue lentement quand la température augmente et elle est proportionnelle à la pression (loi de Henry).

Ces analogies entre les relations empiriques et théoriques précitées conduisent à identifier les grandeurs suivantes :

$$\mathcal{F} = \frac{k_6^{\frac{1}{2}}}{(k_4\beta^2 + k_5\beta + k_6)^{1/2}} \qquad k = \frac{k_3}{k_6^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{\varphi}{2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Le rendement quantique primaire φ pouvant être considéré comme pratiquement indépendant de la température, l'énergie d'activation globale mesurée pour la vitesse limite $(V_{ph})_\infty$ représente la différence $E_3 - \frac{1}{2} E_6$; on a donc :

$$\boxed{E_3 - \frac{1}{2} E_6 = 3{,}5 \pm 0{,}2 \text{ Kcal.}}$$

D'après le mécanisme proposé, aux pressions d'oxygène « notables » auxquelles la vitesse de photo-oxydation est indépendante de cette pression, le processus de rupture prépondérant est r_6 et le rapport β est très petit devant 1.

Par contre, aux plus basses pressions d'oxygène où la vitesse devient fonction de la pression, les processus de rupture r_5 et r_4 ne sont plus négligeables devant r_6; c'est dire qu'alors β n'est plus très petit devant 1 et que, par suite, la concentration de CH_3CO — n'est plus négligeable devant celle de CH_3CO_3 —.

Nos expériences montrent par exemple qu'à — 44° C, la courbe $V_{ph} = f(pO_2)$ présente un coude marqué vers $pO_2 = 200$ mm Hg (cf. fig. 10); d'après le mécanisme proposé, on aurait alors dans ces conditions :

$$\beta = \frac{k_3(CH_3CHO)}{k_2(O_2)} \simeq 1.$$

Nous venons de voir que l'on a : $E_3 - \frac{1}{2} E_6 \simeq 3{,}5$ Kcal. Comme E_2 et E_6 sont certainement très petits, on peut admettre que l'on a aussi sensiblement :

$$E_3 - E_2 \simeq 3{,}5 \text{ Kcal.}$$

En admettant en outre, en première approximation, que les processus biparticulaires p_2 et p_3 ont le même facteur stérique, on calcule qu'à — 44° C et pour $pO_2 = 200$ mm Hg, on aurait :

$$\frac{(O_2)}{(CH_3CHO)} \simeq 5 \cdot 10^{-4} \text{ fraction molaire.}$$

A — 44° C et pour $pO_2 = 760$ mm Hg, la concentration relative et stationnaire de l'oxygène dissous dans l'acétaldéhyde liquide serait donc :

$$\frac{(O_2)}{(CH_3CHO)} \simeq 2.10^{-3} \text{ fraction molaire.}$$

Comme l'a fait remarquer NICLAUSE [23], c'est là une évaluation raisonnable de la solubilité de O_2 dans CH_3CHO (*), puisqu'à 25° C la solubilité de O_2 dans de nombreux liquides organiques est comprise entre $0{,}3.10^{-3}$ et 2.10^{-3} fraction molaire [27] et augmente lentement quand la température décroît.

Cet accord constitue un nouvel argument en faveur du mécanisme proposé.

3. *Prévision des caractéristiques cinétiques de la réaction à « basse » pression d'oxygène.*

Il résulte de la discussion précédente que nous n'avons étudié la réaction que dans des conditions expérimentales où β est soit très petit devant 1, soit de l'ordre de grandeur de 1.

Pour que β devienne très grand devant 1, c'est-à-dire pour que la rupture des chaînes relève essentiellement du processus r_4, il faudrait se placer à des pressions d'oxygène bien inférieures aux pressions utilisées dans le présent travail. Le mécanisme proposé permet de prévoir les caractéristiques cinétiques de la réaction à ces « basses » pressions d'oxygène, puisque, lorsque β devient très grand devant 1, l'expression théorique (C) de la vitesse s'écrit pratiquement :

$$(V_{ph})_a = \frac{k_2}{k_4^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{\varphi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} I_a^{\frac{1}{2}}(O_2). \qquad \text{(E)}$$

La vitesse de photo-oxydation serait toujours proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée. Par contre, elle deviendrait indépendante de la concentration de l'acétaldéhyde et proportionnelle à la concentration stationnaire (O_2) de l'oxygène dissous. De plus, comme l'énergie d'activation E_2 est certaine-

(*) Rappelons que la concentration stationnaire (O_2) de l'oxygène dissous n'est que légèrement inférieure à la solubilité de O_2.

ment inférieure à E_3, la vitesse $(V_{ph})_a$ d'oxydation à « basse » pression d'oxygène augmenterait encore moins vite avec la température que la vitesse $(V_{ph})_b$ à pression « notable ».

Il serait évidemment intéressant de contrôler expérimentalement ces prévisions. Mais ces expériences à « basse » pression d'oxygène exigeraient un nouvel appareillage (volumes considérables d'oxygène à mesurer, très grande vitesse d'agitation du liquide). En outre, l'interprétation des résultats expérimentaux serait délicate pour les raisons suivantes :

a) même si la loi de HENRY est vérifiée, la concentration stationnaire de l'oxygène dissous n'est pas rigoureusement proportionnelle à la pression de O_2, car cette concentration stationnaire est nécessairement un peu inférieure à la solubilité de O_2; ceci introduit, *a priori*, une difficulté dans la vérification expérimentale de la prévision que la vitesse d'oxydation, à « basse » pression, doit être d'ordre 1 par rapport à l'oxygène dissous (*);

b) pour déterminer l'énergie d'activation d'une réaction entre un liquide et un gaz dissous, il ne suffit pas, si la réaction n'est pas d'ordre O par rapport au gaz dissous, d'étudier simplement l'influence de la température sur la vitesse de la réaction à pression constante; en effet si la vitesse dépend de la concentration du gaz dissous (ce qui doit être le cas pour l'oxydation de CH_3CHO à « basse » pression d'oxygène), la vitesse mesurée varie avec la température, non seulement par suite de l'énergie d'activation réelle, mais aussi à cause de la variation de solubilité du gaz avec la température; l'énergie d'activation apparente (expérimentale) est liée à l'énergie d'activation réelle E et à la chaleur ΔH de dissolution de O_2 dans l'acétaldéhyde, par la relation ([31]) (**) :

$$E \text{ appar. (expérim.)} = E - n\Delta H$$

n représentant l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène dissous.

Bien qu'on ne possède pas de données sur la solubilité de O_2 dans l'acétaldéhyde à différentes températures, il est vraisemblable que ΔH est de l'ordre de 1 à 2 Kcal/mole. Comme on prévoit que E est très faible, on doit s'attendre à trouver, pour l'oxydation de CH_3CHO à « basse » pression de O_2, une énergie d'activation apparente pratiquement nulle ou même légèrement négative.

B. — Comparaison du mécanisme proposé à d'autres schémas d'oxydation lente.

1. Le schéma précédent, amputé des processus de rupture r_4 et r_5, a permis à von ELBE et LEWIS ([28]) de rendre compte de l'*oxydation photochimique* de l'*acétaldéhyde gazeux*, vers 25° C. On est ainsi amené à conclure que, dans ces expériences en phase gazeuse, le processus de rupture prépondérant était r_6, c'est-à-dire que le rapport $\beta = k_3(CH_3CHO)/k_2(O_2)$ avait une valeur très petite devant 1; ceci n'est pas surprenant, puisque, dans cette étude sur CH_3CHO gazeux, la concentration relative de l'oxygène [rapport $(O_2)/(CH_3CHO)$] était bien supérieure aux plus fortes valeurs atteintes par la concentration relative de l'oxygène dissous dans nos expériences en phase liquide.

Le schéma de von ELBE et LEWIS apparaît donc comme un cas limite du mécanisme que nous avons proposé.

2. Après l'exposé, en 1951 ([4]), des résultats essentiels et des conclusions de notre étude et au cours de la rédaction du présent travail, nous avons eu connaissance de deux études, analogues à la nôtre, sur l'*oxydation photochimique, en phase liquide, de deux autres aldéhydes* :

a) *décanal n-* [COOPER et MELVILLE, 1951 ([29])];

b) *benzaldéhyde* [INGLES et MELVILLE, 1953 ([30])].

Il est remarquable que, pour ces deux aldéhydes, la cinétique de photo-oxydation soit semblable à celle que nous avons observée avec l'acétaldéhyde et que les mécanismes proposés par MELVILLE et coll. soient analogues au nôtre (cf. [31]).

3. Les schémas d'oxydation photochimique des trois aldéhydes précités sont de même type que ceux proposés récemment par :

a) BOLLAND, GEE et al. (cf. [19], [20], [21]) pour interpréter l'oxydation (photochimique, induite ou thermique) d'*hydrocarbures éthyléniques* en solution;

b) NICLAUSE et COMBE ([22], [23], [25], [26]) pour rendre compte de l'oxydation thermique *lente, en phase gazeuse*, de substances organiques (en particulier CH_3CHO et C_2H_5CHO);

c) DEBIAIS, NICLAUSE, Mlle HORSTMANN et LETORT ([32], [33], [35]) pour représenter l'oxydation (photochimique ou induite) de l'*éther benzylique* liquide;

(*) Cette difficulté ne se présente pas lorsque la réaction est d'ordre O.
(**) Il est clair que si la réaction est d'ordre O par rapport à l'oxygène dissous, l'énergie d'activation apparente est égale à l'énergie d'activation vraie.

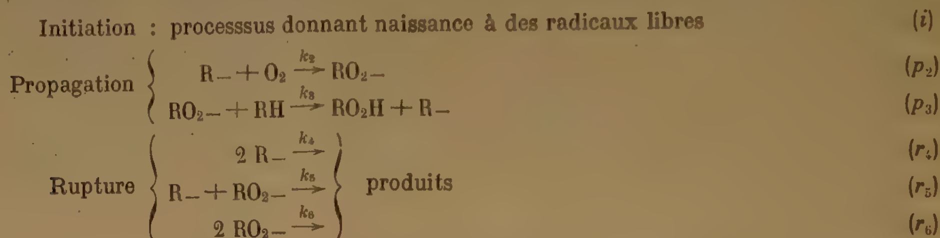
d) Melville et Richards ([36]) pour interpréter la photo-oxydation de l'*isopropylbenzène* en phase liquide;

e) divers auteurs pour rendre compte de l'oxydation, *non photochimique*, en phase liquide, des aldéhydes suivants (cf. [31]) (*) :

— *acétaldéhyde* : oxydation catalysée par un sel de cobalt ([16]);
— *décanal n* — : oxydation thermique ([29]);
— *benzaldéhyde* : oxydation induite par le peroxyde de benzoyle ([37], [39]) ou catalysée par un sel de cobalt ([40]).

***

Les schémas cinétiques qui ont été proposés récemment pour représenter l'oxydation (photochimique, induite ou thermique) des substances précitées, en phase gazeuse ou en phase liquide, apparaissant tous comme des exemples du *mécanisme général* suivant :



Initiation : processsus donnant naissance à des radicaux libres (i)

Propagation :
$$R- + O_2 \xrightarrow{k_2} RO_2- \qquad (p_2)$$
$$RO_2- + RH \xrightarrow{k_3} RO_2H + R- \qquad (p_3)$$

Rupture :
$$2\,R- \xrightarrow{k_4} \text{produits} \qquad (r_4)$$
$$R- + RO_2- \xrightarrow{k_5} \text{produits} \qquad (r_5)$$
$$2\,RO_2- \xrightarrow{k_6} \text{produits} \qquad (r_6)$$

Autrement dit, les résultats acquis récemment ne font que renforcer l'opinion émise par Niclause en 1952-53 ([22], [23]) : « *dans l'oxydation lente* (photochimique, induite ou thermique) *d'un assez grand nombre de substances organiques* RH, *en phase gazeuse ou liquide, la formation de l'hydroperoxyde* RO_2H *relève essentiellement d'un même type de mécanisme en chaînes par radicaux libres*; pour une substance donnée, en passant d'un mode d'oxydation à un autre, *seul varierait le processus d'initiation des chaînes.* »

***

Posons encore, comme précédemment :

$$\beta = \frac{k_3(RH)}{k_2(O_2)}.$$

Pour que la vitesse d'oxydation *photochimique* ou *induite* de la substance RH soit indépendante de la pression d'oxygène, il faut que β soit très petit devant 1, c'est-à-dire que $\frac{k_3}{k_2}$ soit très inférieur à $\frac{(O_2)}{(RH)}$.

Or, *en phase liquide*, le rapport $\frac{(O_2)}{(RH)}$ est déjà plus petit que 1 (cf. [27]); il faut donc que $\frac{k_3}{k_2}$ soit encore beaucoup plus petit devant 1.

Le fait qu'à 50° C la vitesse d'oxydation (photochimique ou induite) de l'éther benzylique liquide est indépendante de la pression d'oxygène au delà de 25 mm Hg a conduit Debiais ([35]) à penser qu'à cette température et pour cette substance, k_3/k_2 est inférieur à 10^{-6}; il faudrait dès lors descendre à des pressions d'oxygène nettement plus basses pour que β devienne de l'ordre de grandeur de 1, et à des pressions encore plus faibles que pour β prenne des valeurs grandes devant l'unité.

De même, dans le cas du digéranyle et du linoléate d'éthyle, à 25° C, k_3/k_2 est voisin de 10^{-6} et de 10^{-5} respectivement ([41]).

Avec les aldéhydes et avec le 2,6-diméthylhepta-2,5-diène ([42]), vers 25° C, ce rapport k_3/k_2 prend vraisemblablement des valeurs moins faibles, puisqu'il n'est pas nécessaire de descendre à de si basses pressions pour que la vitesse d'oxydation photochimique devienne fonction de la pression d'oxygène.

Du fait que les énergies d'activation des processus p_2 sont très faibles, il est vraisemblable que les différences quantitatives entre les valeurs de k_3/k_2 pour les substances précitées tiennent essentiellement à des différences

(*) Il convient toutefois de noter que, d'après Mulcahy et Watt ([38]) l'oxydation *thermique* de C_6H_5CHO ne relèverait pas du même type de mécanisme que son oxydation induite par le peroxyde de benzoyle. Il conviendrait d'étudier à nouveau cette réaction, afin de s'assurer que ses particularités surprenantes sont réelles.

dans les valeurs de k_3; de sorte que, plus la substance organique est facilement oxydable, plus le rapport k_3/k_2 est grand. Ceci est qualitativement en accord avec les valeurs de $E_3 - \frac{1}{2} E_6$ et de $k_3 (2k_6)^{-\frac{1}{2}}$ déterminées pour ces substances (*) et groupées dans le tableau I. On constate qu'à 15° C, la « réactivité » des aldéhydes est nettement supérieure à celles de l'éther benzylique, à celle de l'isopropylbenzène et à celle de la plupart des hydrocarbures éthyléniques examinés (sauf le 2,6-diméthylhepta-2,5-diène, dont la « réactivité » est voisine de celle des aldéhydes).

TABLEAU I.

Oxydation de diverses substances organiques.

Substance	$E_3 - \frac{1}{2} E_6$ Kcal	$10^3 . k_3(2k_6)^{-\frac{1}{2}}$ à 15° C mole$^{-\frac{1}{2}}$.l$^{\frac{1}{2}}$.s$^{-\frac{1}{2}}$	Références
Acétaldéhyde	3,5	?	présent travail
Décanal-*n*	3,7	400	(29)
Benzaldéhyde	1,8 à 2,3	150	(30, 39)
2,6-diméthylhepta-2,5-diène	?	130 (*)	(42)
Linoléate d'éthyle	5,7	10	cf. (29)
Tétraline	4	2,2	cf. (29)
1-méthylcyclohexène	7.2	1,6	cf. (29)
Cyclohexène	8,1	0,7	cf. (29)
Digeranyle	7,5	0,5	cf. (29)
Ether benzylique	6,8	6	(32, 34, 35)
Isopropylbenzène	6.7	0,5	(36)

(*) à 25° C.

CONCLUSIONS.

1. Nous avons étudié l'*oxydation photochimique* (essentiellement sous l'action des raies 2 967, 3 023 et 3 130 Å de Hg), par l'oxygène dissous, de l'*acétaldéhyde liquide*, entre — 90° et — 40° C (**) et à des pressions d'oxygène comprises entre 1/5 et 1 atm. Nos conditions expérimentales étaient différentes de celles de BOWEN et TIETZ (1930), qui ont examiné sommairement cette réaction, en solution dans l'hexane ou l'acide acétique, à la température ordinaire et à la pression atmosphérique. Le produit *moléculaire primaire* de la réaction est l'*acide peracétique* :



$$CH_3CHO + O_2 = CH_3CO_3H$$

Afin d'élucider le mécanisme de formation de cet acide peracétique, nous avons étudié systématiquement la *cinétique* de cette réaction, grâce à des mesures volumétriques de l'oxygène absorbé à pression constante. Nous avons été conduits à préciser un certain nombre de conditions expérimentales; en particulier, l'agitation du liquide doit être suffisamment vive pour que la vitesse de dissolution de l'oxygène soit réglée par l'acte chimique et non par un phénomène de diffusion.

Les caractéristiques cinétiques essentielles de la réaction sont les suivantes :

a) le rendement quantique est élevé (supérieur à 10^3 dans nos conditions expérimentales);

(*) r_6 étant un processus de rupture de chaînes, son énergie d'activation E_6 est pratiquement nulle et sa constante de vitesse k_6 ne varie pas beaucoup d'une substance à l'autre [19].

(**) A plus haute température, la dissolution de l'oxygène est gênée par la trop forte tension de vapeur de l'acétaldéhyde et la vitesse de la réaction thermique d'oxydation devient appréciable.

b) la vitesse V_{ph} est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée I_a, comme dans les expériences de BOWEN et TIETZ;

c) lorsqu'on augmente (à partir de 1/5 atm) la pression d'oxygène pO_2 au-dessus du liquide, V_{ph} croît tout d'abord, puis devient pratiquement indépendante de pO_2 [$V_{ph} = (V_{ph})_\infty$] au delà d'un seuil de pression, dont la valeur augmente avec la température, mais reste, dans nos expériences, inférieure à $\frac{1}{2}$ atm;

d) l'énergie d'activation globale mesurée pour $(V_{ph})_\infty$ est de 3,5 Kcal environ;

e) par suite de la très faible solubilité, aux basses températures utilisées ici, de CH_3CHO dans les solvants classiques, il ne nous a pas été possible de déterminer l'ordre de la réaction par rapport à CH_3CHO; mais BOWEN et TIETZ ont montré qu'à la température ambiante et pour $pO_2 = 1$ atm, la vitesse de photo-oxydation en solution est sensiblement proportionnelle à la concentration de CH_3CHO dissous.

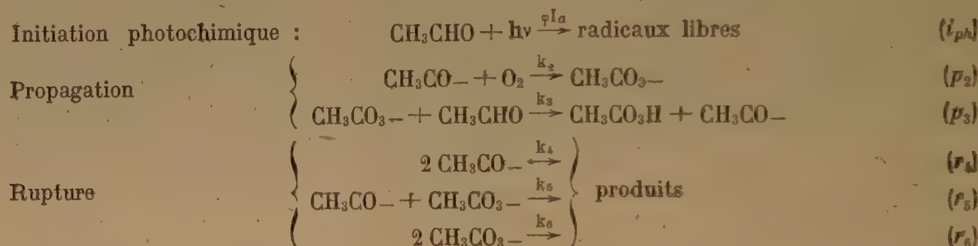
L'ensemble de ces résultats est compatible avec les relations empiriques suivantes :

$$V_{ph} = \mathcal{F} \cdot (V_{ph})_\infty \qquad \text{(A bis)}$$

$$(V_{ph})_\infty = k I_a^{\frac{1}{2}} (CH_3CHO) \qquad \text{(B)}$$

$\mathcal{F}$ étant une fonction décroissante de la température, mais une fonction qui augmente et tend vers 1 quand la pression d'oxygène croît, et k variant avec la température absolue T comme la fonction $e^{-3500/RT}$.

2. Il semble bien que les résultats expérimentaux précédents ne puissent être interprétés que par le *mécanisme en chaînes par radicaux libres* suivant :



Initiation photochimique : $CH_3CHO + h\nu \xrightarrow{\varphi I_a}$ radicaux libres (i_{ph})

Propagation : $CH_3CO- + O_2 \xrightarrow{k_2} CH_3CO_3-$ (p_2) ; $CH_3CO_3- + CH_3CHO \xrightarrow{k_3} CH_3CO_3H + CH_3CO-$ (p_3)

Rupture : $2\,CH_3CO- \xrightarrow{k_4}$ (r_4) ; $CH_3CO- + CH_3CO_3- \xrightarrow{k_5}$ (r_5) ; $2\,CH_3CO_3- \xrightarrow{k_6}$ (r_6) — produits

Ce schéma conduit à identifier les fonctions empiriques $\mathcal{F}$ et k avec les fonctions théoriques suivantes :

$$\mathcal{F} = \frac{k_6^{\frac{1}{2}}}{(k_4\beta^2 + k_5\beta + k_6)^{\frac{1}{2}}} \qquad k = \frac{k_3}{k_6^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{\varphi}{2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

en posant :

$$\beta = \frac{k_3(CH_3CHO)}{k_2(O_2)}$$

A des pressions d'oxygène relativement fortes, β est très petit devant 1, le processus de rupture prépondérant est r_6 et l'énergie d'activation globale mesurée (3,5 Kcal) représente la somme algébrique $E_3 - \frac{1}{2} E_6$.

3. Nous avons comparé notre mécanisme à d'autres schémas d'oxydation lente.

Celui avancé par von ELBE et LEWIS (1937) pour interpréter l'oxydation *photochimique* de l'acétaldéhyde *gazeux*, vers 25° C et à des concentrations relatives de O_2 assez importantes, apparait comme un cas limite de notre mécanisme. Celui-ci comporte les mêmes processus de propagation et de rupture des chaînes que le schéma proposé récemment par NICLAUSE et COMBE (1952-1953) pour rendre compte de l'oxydation *thermique lente* de l'acétaldéhyde *gazeux*.

MELVILLE et coll. (1951 et 1953) viennent de montrer que l'oxydation photochimique, en phase liquide, du décanal n— et du benzaldéhyde relève de mécanismes analogues au nôtre.

Tous ces schémas sont du même type que ceux que BOLLAND, GEE et al. (1946-1954) ont proposés pour représenter l'oxydation d'hydrocarbures éthyléniques en solution.

Enfin, des schémas semblables ont été avancés récemment à propos de diverses autres réactions d'oxydation lente (photochimique, induite ou thermique).

On est ainsi amené à conclure avec NICLAUSE (1952-1953) que, dans l'oxydation lente d'un assez grand nombre de substances organiques, en phase gazeuse ou liquide, la formation d'hydroperoxyde relève essentiellement d'un même type de mécanisme en chaînes par radicaux libres; pour une substance donnée, en passant d'un mode d'oxydation à un autre, seul varierait le processus d'initiation des chaînes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. BÄCKSTRÖM. — *Z. phys. Chem.*, 1934, **B 25**, 115.
(2) Consortium für Elektrochemische Industrie. — Brevet anglais 16849 (1913); brevet français 460972 (1913); brevets allemands 269937 (1912) et 272738 (1913).
E. GALITZENSTEIN et M. MUGDAN. — Brevet américain 1179421 (1916).
(3) E. J. BOWEN et E. L. TIETZ. — *J. Chem. Soc.*, **1930**, 234.
(4) P. FILLET, M. NICLAUSE, J. PETRY et M. LETORT. — Communication à la Section Nancéienne de la Société Chimique de France, Séance du 20 décembre 1951. *Bull. Soc. Chim.*, **1952**, 436.
(5) P. FILLET, M. NICLAUSE et M. LETORT. — *C. R.*, Paris, 1953, **236**, 1489.
(6) A. V. TOBOLSKY et R. B. MESROBIAN. — *Organic Peroxides*. Interscience Publ., New-York, 1954.
(7) X. DUVAL et M. LETORT. — *Bull. Soc. Chim.*, **1946**, 580.
(8) V. HENRI. — *Trans. Far. Soc.*, 1939, **25**, 765.
(9) F. E. BLACET. — *J. phys. and colloïd Chem.*, 1948, **52**, 534.
(10) KOHLER. — *Gen. Elect. Rev.*, 1936, **39**, 232.
(11) A. FARKAS et H. W. MELVILLE. — *Experimental Methods in Gas Reactions*. Macmillan Ltd, Londres, 1939.
(12) E. J. BOWEN. — *J. Chem. Soc.*, **1935**, 76.
(13) W. A. jr. NOYES et P. A. LEIGHTON. — *The Photochemistry of Gases*. Reinhold Publ. Corp., New-York, 1941.
(14) S. L. FRIESS et A. WEISSBERGER (éditeurs). — *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*. Interscience Publ., New-York et Londres, 1953.
(15) M. J. KAGAN et G. D. LUBARSKY. — *J. phys. Chem.*, 1935, **39**, 837.
(16) C. E. H. BAWN et J. B. WILLIAMSON. — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 721.
(17) H. LOSCH. — *Arbeitsgemeinschaft Methoden der organischen Chemie*, Tagung I, p. 23, Berlin, 1941.
(18) K. F. BONHOEFFER et P. HARTECK. — *Grundlagen der Photochemie*, Verlag Steinkopff, p. 174, Leipzig, 1933.
(19) J. L. BOLLAND. — *Quart. Rev.*, 1949, **3**, 1.
(20) L. BATEMAN. — *Quart. Rev.*, 1954, **8**, 147.
(21) H. F. MARK et R. B. MESROBIAN. — *Ann. Rev. of phys. Chem.*, 1950, **1**, 325.
(22) M. NICLAUSE. — *J. de Chimie phys.*, 1952, **49**, 157.
(23) M. NICLAUSE. — *Contribution à l'étude du mécanisme de la réaction lente entre l'oxygène et une substance organique gazeuse (l'exemple de l'acétaldéhyde)*. Thèse de Doctorat, Nancy (mai 1953); *Publ. scient. et techn. du Ministère de l'Air*, n° 292 (1954)
(24) M. NICLAUSE. — *Cinétique et mécanisme de décomposition des aldéhydes acétique et propionique gazeux*. Thèse de Doctorat, Nancy (mai 1953); *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 1954, **9**, 327, 419.
(25) M. NICLAUSE et A. COMBE. — *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 1953, **8**, 311.
(26) A. COMBE, M. NICLAUSE et M. LETORT. — *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, **10**, 786 et 929 (1955).
(27) J. H. HILDEBRAND et R. L. SCOTT. — *The Solubility of Nonelectrolytes*. Reinhold Publ. Corp., New-York, 3e édition, p. 243 (1950).
(28) G. VON ELBE et B. LEWIS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 976.
(29) H. R. COOPER et H. W. MELVILLE. — *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1984.
(30) T. A. INGLES et H. W. MELVILLE. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **A 218**, 175.
(31) J. R. MC NESBY et C. A. jr. HELLER — « Oxidation of liquid aldehydes by molecular oxygen ». *Chem. Rev.*, 1954, **54**, 325.
(32) L. DEBIAIS, M. NICLAUSE et M. LETORT. — *C. R.*, Paris, 1954, **239**, 539.
(33) L. DEBIAIS, Mlle P. HORSTMANN, M. NICLAUSE et M. LETORT. — *C. R.*, Paris, 1954, **239**, 587.
(34) L. DEBIAIS, M. NICLAUSE et M. LETORT. — *C. R.*, Paris, 1954, **239**, 1040.
(35) L. DEBIAIS. — *Contribution à l'étude cinétique du mécanisme d'oxydation des éthers-oxydes (l'oxydation photochimique ou induite de l'éther benzylique, son inhibition par l'hydroquinone)*. Thèse de Doctorat, Nancy (mai 1954).
(36) H. W. MELVILLE et S. RICHARDS. — *J. Chem. Soc.*, **1954**, 944.
(37) M. F. R. MULCAHY et I. C. WATT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **A 216**, 10.
(38) M. F. R. MULCAHY et I. C. WATT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **A 216**, 30.
(39) M. F. R. MULCAHY et I. C. WATT. — *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2971.
(40) C. E. H. BAWN. — *Disc. Far. Soc.*, 1953, **14**, 181.
(41) L. BATEMAN, G. GEE, A. L. MORRIS et W. F. WATSON. — *Disc. Far. Soc.*, 1951, **10**, 250.
(42) L. BATEMAN et A. L. MORRIS. — *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**, 1026.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES DE PROTÉINES

I. — Propriétés des couches monomoléculaires d'oxyhémoglobine et de gliadine. Influence du pH du support.

par Nicole BENHAMOU

[*Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences, Paris.*]

Manuscrit reçu le 22-6-55.

SOMMAIRE

A toute protéine étalée à une interface eau-air, dans des conditions strictement définies, correspond une courbe de compression caractéristique. La masse moléculaire de la protéine dans le film, déterminée par micromanométrie superficielle, se rapproche alors de celle de la protéine en solution.

On a d'autre part étudié à partir des courbes de compression des particularités stériques, telles que la cosurface (probablement en relation avec l'encombrement) et l'aire moléculaire dans le film comprimé au maximum, susceptibles d'aider à la connaissance de la molécule superficielle.

La molécule superficielle d'oxyhémoglobine est sensible au pH du support. Stable de pH 8 à 6 comme la molécule en solution, elle se scinde aux pH plus acides. La première scission correspondrait à la formation, par dédoublement en deux palets de la molécule entière, de demi-molécules stables entre pH 4 et 5.

INTRODUCTION

Devaux ([24]), dès 1903, avait constaté en étalant de l'ovalbumine sur de l'eau, que les protéines, tout comme les corps gras à longue chaîne, pouvaient former des couches superficielles. Mais ce n'est qu'après l'obtention plus récente de couches protéiques réellement monomoléculaires et stables dans le temps que la technique superficielle est devenue une méthode d'investigation. Les couches superficielles protéiques peuvent, en effet, apporter des renseignements sur la structure des protéines et sur leur comportement.

Il existe deux sortes de couches superficielles: les *couches d'adsorption* qui se forment spontanément à la surface de solutions de protéines, et les *couches d'étalement* qui sont créées artificiellement par étalement de la protéine, à une interface eau-air, par exemple.

Le présent travail est consacré principalement à l'étude des couches d'étalement.

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS. — HISTORIQUE.

Lorsqu'une protéine passe d'un état tridimensionnel (solution, parcelle ou cristal) à l'état de couche superficielle, elle subit probablement une transformation. L'insolubilité du film protéique, alors que la protéine est généralement soluble dans le support sur lequel on l'étale, pourrait être, selon une opinion largement répandue, la conséquence de ce changement.

Pour l'instant on se bornera à constater ce fait expérimental appelé souvent « dénaturation superficielle ». Diverses interprétations ont essayé d'en rendre compte et l'attribuent soit à une mise à jour des groupes hydrophobes ordinairement dissimulés dans la molécule par les groupes hydrophiles [Langmuir ([44])], soit à un déroulement en surface des chaînes peptidiques repliées dans la molécule aboutissant à la formation d'une structure β-kératine [Astbury, Bell et *al.* ([8])] avec répartition des groupes hydrophobes vers l'air et des groupes hydrophiles vers l'eau [Bull ([12]), Neurath ([49])], soit encore à un dédoublement des couches de chaînes peptidiques préexistant en feuillets parallèles dans la molécule [Dervichian ([22])]. Il se pourrait du reste que la formation de films protéiques insolubles soit due, non pas à une dénaturation, mais simplement à une faible possibilité de désorption des molécules du film.

Les premiers travaux systématiques sur les couches monomoléculaires de protéines furent ceux de Gorter et Grendel ([28]) qui étudièrent les films de nombreuses protéines sur des supports à différents pH ([27]), mais ces travaux sont certainement entachés d'erreurs par suite d'un mauvais étalement de la protéine.

Parmi les autres travaux, bornons nous à citer ceux de Hughes et Rideal ([38]) sur la gliadine, de Mitchell ([47]), de Jonxis ([41]) sur différentes espèces

d'hémoglobine, de PHILIPPI ([53]) qui montra l'importance des couches monomoléculaires protéiques dans l'étude des propriétés des protéines.

C'est grâce aux recherches de DERVICHIAN ([21]), JOLY ([40]) et GUASTALLA ([34]) que furent réalisés des films stables se prêtant à des mesures reproductibles. GUASTALLA ([34]) puis BULL ([14]) purent alors tirer de l'étude des courbes de compression des renseignements sur différentes constantes physico-chimiques de la molécule.

GUASTALLA ([34, 36]) eut le premier l'idée de déterminer par la manométrie superficielle les masses moléculaires des protéines étalées, bientôt suivi par BULL ([13, 15]) qui appliqua la méthode à de nombreuses protéines, et par POURADIER ([56]). Ce dernier a constaté le bon accord des valeurs trouvées par la méthode superficielle ([55]) pour les masses moléculaires de gélatines avec les résultats obtenus par osmométrie ([2]).

Parmi les travaux français sur les films protéiques, signalons ceux de GOUGEROT ([29]) qui a notamment étudié le comportement superficiel de solutions plus ou moins acides d'oxyhémoglobine.

Enfin, tout récemment, et parallèlement aux expériences qui vont être exposées ici, les résultats d'IMAHORI ([39]) au Japon sur la sérumalbumine et l'hémoglobine, de FRÉDÉRICQ ([26]) en Belgique sur l'insuline, disent tout l'intérêt que peut apporter à la connaissance de ces protéines l'étude de leurs couches monomoléculaires.

CHAPITRE II

APPAREILLAGE. — FORMATION DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES PROTÉIQUES ET PRÉCAUTIONS. — RÉSULTATS CLASSIQUES SUR LES ISOTHERMES DE FILMS PROTÉIQUES.

Les couches superficielles exercent une poussée à deux dimensions ou *pression superficielle* qui est la différence entre la tension superficielle de l'eau et celle de l'eau recouverte du film.

Appareillage.

Deux types d'appareils ont été utilisés pour la mesure des pressions à deux dimensions :

TENSIOMÈTRE.

Pour l'étude des couches d'adsorption, on a utilisé le tensiomètre de DOGNON-ABRIBAT ([1]) à lame plongeante, basé sur la méthode de WILHELMY ([63]). La force f avec laquelle la lame mouillable est happée est égale au produit de la tension superficielle par le périmètre de la lame.

MANOMÈTRE.

Dans le cas de couches d'étalement on emploie des manomètres dont le principe est dû à LANGMUIR ([44]) : la surface d'un liquide placé dans une cuve est séparée en deux compartiments par une barrière mobile. Après nettoyage des deux compartiments on étale le film à la surface de l'un des deux. La pression superficielle tend à déplacer la barrière.

Pour mesurer les pressions superficielles des couches protéiques on a utilisé deux manomètres superficiels à lecture directe dus à GUASTALLA.

1° *Manomètre à suspension pendulaire* ([33, 35]). — La poussée du film déplace une bandelette flottante qu'une pièce pendulaire tend à ramener à sa position initiale. L'appareil sert à mesurer des pressions superficielles allant de quelques centièmes de dynes/cm à 20 ou 30 dynes/cm.

Un piston permet de comprimer le film.

2° *Micromanomètre à fil tendu* ([32, 35]). — La poussée du film tend à incurver en arc de cercle un fil de soie enduit de vaseline, flottant sur l'eau et tendu avec une force connue.

Cet appareil est sensible à 0,001 dyne/cm.

On ne comprime pas les films étalés. On opère en faisant varier les quantités de substance étalée et on peut tracer directement la courbe pressions superficielles-concentrations superficielles.

On peut aussi se servir d'un dispositif spécial d'injection à deux dimensions dans le compartiment d'expérience : *la seringue superficielle* ([35]). Cette technique ne nécessite pas de solutions titrées; on peut étaler directement le film à partir d'une parcelle solide.

Dans toutes ces mesures le *nettoyage des surfaces* (à l'aide de talc calciné) ([31, 37]) est essentiel.

Les solutions de protéines sont toujours faites dans de l'eau tridistillée et la verrerie utilisée doit être très propre.

Les tampons servant de support sont parfois « moussés » afin d'éliminer les impuretés tensioactives.

Formation des couches monomoléculaires protéiques.

La formation des couches superficielles peut se faire soit à partir de *parcelles* de protéines dont le poids est déterminé à l'aide d'une microbalance spéciale ([38]), soit à partir de *solutions* titrées ([28]), à l'aide d'une micropipette calibrée.

Différentes précautions sont à prendre pour que la couche soit monomoléculaire et pour éviter les pertes de protéine dans le support, si fréquentes dans les mesures des premiers expérimentateurs.

Il faut, notamment, disposer d'une *aire suffisante* pour permettre aux molécules de s'étaler et pour éviter la formation de films B instables et probable-

ment polymoléculaires [JOLY [40] et GUASTALLA [36]]. Le film après étalement doit être dans son état gazeux [36].

Les solutions employées doivent être suffisamment diluées (concentrations inférieures ou égales à 1 g/l) pour que les résultats soient quantitatifs et reproductibles. Par ailleurs, il est bon d'incorporer à la solution à étaler une trace d'alcool amylique [21] qui, en abaissant sa tension superficielle, favorise son étalement. La goutte de solution est laminée et la protéine s'adsorbe immédiatement en surface.

Isothermes des films protéiques. — Résultats classiques [36, 37].

On peut alors tracer à la température du laboratoire les courbes de compression. Un bon mode de représentation est le système pressions (dynes/cm) — concentrations superficielles (mg/m²) (fig. 1).

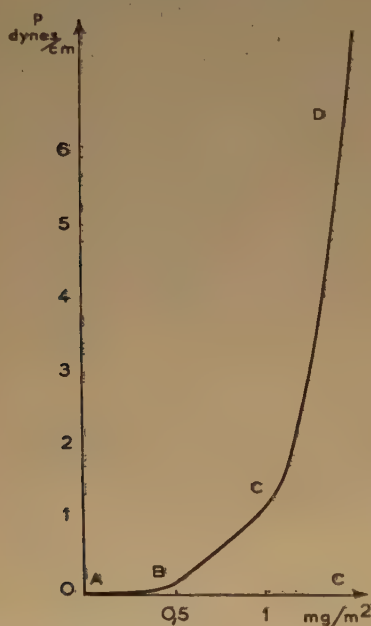


Fig. 1. — Ovalbumine sur HCL 0,01 N (20° C).

GUASTALLA a montré que l'on peut généralement distinguer sur la courbe $p - C$ trois portions :

1° AB représente un état gazeux.

2° BC, tronçon intermédiaire, correspond sans doute à la déformation des molécules protéiques déjà en contact les unes avec les autres. Il est remarquable par ses changements d'inclinaison avec le pH du support. Ses variations paraissent refléter des modifications chimiques des groupes polaires.

3° CD, courbe des hautes pressions, correspond à un état très compact du film (parfois gel à deux dimensions).

Détermination des masses moléculaires [34, 36, 37].

La loi des pressions du film gazeux, à la limite des dilutions superficielles, est $pS = RT$ pour une molécule-gramme. Cette loi est bien vérifiée, aux dilutions extrêmes, pour les films de corps parfaitement connus comme ceux de certains acides gras à longue chaîne.

Pour les protéines, on constate en général que la courbe pressions-concentrations dans le domaine gazeux, qui serait une droite passant par l'origine si le gaz superficiel était parfait, est en fait légèrement concave vers le haut. L'introduction de la cosurface b rend bien compte des faits. On écrit :

$$p(S_{\text{mole}} - b_{\text{mole}}) = RT$$

(pour une mole);

$$p(S - b) = RT/M$$

(pour 1g, M étant la masse moléculaire);

ou encore :

$$p(1/C - b) = RT/M,$$

C étant la concentration superficielle en g/cm² (*).

On en tire :

$$p(1 - bC) = \frac{RT}{M} C,$$

ou

$$1 - bC = \frac{RT}{M}\frac{C}{p} \qquad \text{(I)}$$

Aux grandes dilutions $RT\,C/p$ tend vers M.

Ainsi, dans l'hypothèse d'une cosurface, le rapport C/p est une fonction linéaire de C.

Si l'on porte C/p en fonction de C à partir des résultats expérimentaux, les points encadrent correctement une droite dont l'extrapolation sur l'axe des ordonnées sert à calculer M (fig. 2).

La relation (I) montre que l'extrapolation des droites représentant C/p en fonction de C sur l'axe des concentrations fournit une valeur de C égale à $1/b$ (inverse de la cosurface).

On reviendra plus loin sur ce point.

Remarque.

J'ai été amenée, dans la plupart des cas, pour tracer la courbe $p - C$ dans le domaine du film gazeux, à extrapoler chaque pression au temps zéro, la pression correspondant à une certaine concentration superficielle n'étant pas toujours stable dans le temps

(*) En fait, on évalue pratiquement les concentrations en mg/m² et les surfaces en m²/mg.

(remontée d'impuretés en surface, dérive du zéro, courants de convection...). Comme il faut environ

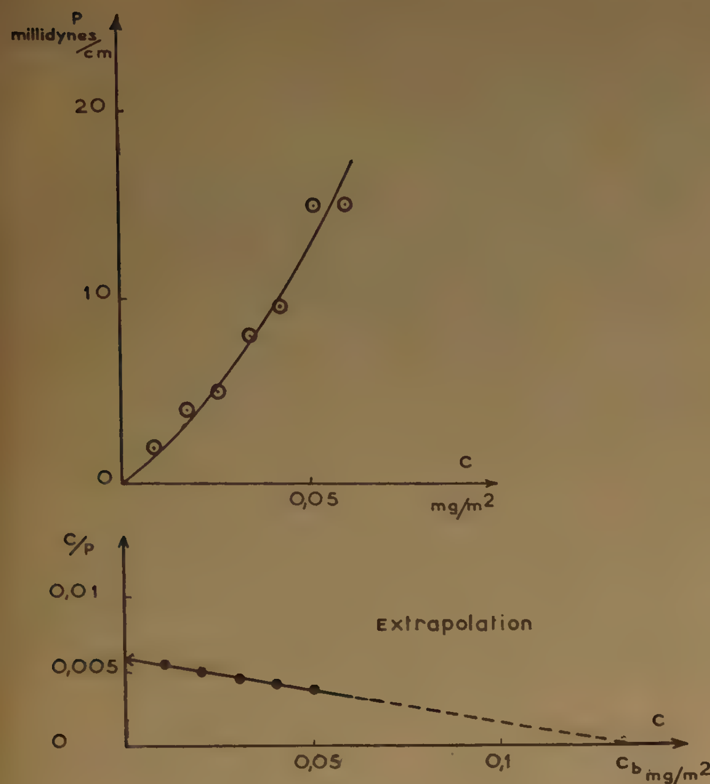


Fig. 2. — Oxyhémoglobine sur support pH 3,1.

deux ou trois minutes pour que l'alcool amylique utilisé pour l'étalement ait achevé de s'évaporer, on ne tient pas compte des lectures faites pendant ce temps.

CHAPITRE III

COUCHES SUPERFICIELLES D'OXYHÉMOGLOBINE ET DE GLIADINE.

Les protéines sont généralement fragiles et sujettes, sous des influences diverses, à des modifications. Après son passage en surface la molécule ne se trouverait plus dans son état initial ou « natif ». On peut cependant penser qu'à chaque protéine, étalée dans des conditions bien définies, correspond *un état superficiel caractéristique.*

C'est pourquoi, avant d'essayer de rendre compte de transformations survenues dans la molécule protéique, je me suis efforcée, pour les protéines étudiées ici (oxyhémoglobine et gliadine), d'établir l'isotherme p — C de la protéine « native ».

Guastalla [37] avait constaté en 1939 que la masse moléculaire de l'oxyhémoglobine de cheval étalée sur HCl 0,01 N était de 11 000 environ, ce qui pouvait correspondre à six fragments (peut-être quatre hèmes et deux globines). (Quelques mesures effectuées sur support voisin de la neutralité avaient paru conduire à une valeur proche de 70 000.)

J'ai donc commencé ce travail dans l'intention de contrôler cette expérience, d'identifier si possible les fragments, et de voir, de plus, si cette scission était bien une conséquence du pH du support et non de l'étalement.

L'oxyhémoglobine, étant relativement bien connue, a l'avantage de permettre des comparaisons entre les résultats obtenus par la technique superficielle et ceux obtenus par d'autres méthodes. Quant à la gliadine je l'ai surtout employée comme matériel de contrôle, son étalement étant facile et certains de ses caractères superficiels connus. D'autre part, étant peu soluble dans l'eau, elle a permis de mettre en évidence des différences entre son comportement et celui de l'oxyhémoglobine hydrosoluble.

Préparations.

L'oxyhémoglobine humaine est préparée vers 4° C. Les globules rouges, après lavages avec une solution de NaCl à 1 %, suivis de centrifugations, sont hémolysés par de l'eau distillée. Les stromas extraits au toluène sont éliminés par filtration. On recommence plusieurs fois l'opération pour avoir une oxyhémoglobine très pure. Les solutions mères sont dosées au spectrophotomètre de Beckman (la teneur en fer est de 5 à 10 milliatomes par litre, ce qui correspond à des concentrations d'oxyhémoglobine de 85 à 170 g/l) et ne contiennent pratiquement pas de méthémoglobine. Elles sont conservées à la glacière sans altération appréciable pendant deux ou trois semaines. Les solutions employées pour l'étalement (d'environ 0,1 à 1 g/l) sont diluées dans des tampons phophates M/45 pH 7,4. Plus fragiles que les solutions mères, elles doivent être utilisées dans les quelques heures qui suivent leur préparation. Une trace d'alcool amylique nécessaire à un bon étalement est incorporée à l'aide d'un fil de platine dans 1 ou 2 cm³ de solution, *immédiatement avant l'expérience* pour éviter les risques de dénaturation.

La gliadine est préparée suivant un procédé indiqué par Arrhénius [7] permettant d'obtenir un produit homogène. La gliadine (obtenue en poudre) est très peu soluble dans l'eau. Les solutions utilisées pour l'étalement sont préparées à partir de parcelles dissoutes dans de l'alcool éthylique à 70 %.

Conditions d'étalement.

Alors que l'étalement de la gliadine est facile soit à partir de parcelles solides, soit à partir de solutions,

la mise au point d'une technique d'étalement quantitatif pour l'oxyhémoglobine, respectant l'intégrité de la molécule, a été délicate.

Le film doit être étalé dans son état gazeux.

On a vérifié la reproductibilité des résultats pour les concentrations utilisées (environ de 0,1 à 1 g/l). Je n'ai constaté *en surface* aucun effet particulier dû à la dilution, dans ce domaine de concentrations tout au moins.

Signalons que les mesures ont été faites à la température du laboratoire (entre 20 et 25° C). L'expérience ayant montré que de petits écarts de température étaient sans influence sur les résultats, il n'a pas été nécessaire d'installer un dispositif pour travailler à température rigoureusement constante.

Remarque.

J'ai remarqué, au cours de ces expériences, que lorsqu'on étalait sur un même support, à partir d'une même solution, des quantités différentes de protéine et que l'on portait sous pression donnée les aires en fonction des volumes de solution déposée, la droite obtenue ne passait pas toujours par l'origine. Il faut retrancher une aire S′ de l'aire du film S.

S′ est peut-être due à des impuretés provenant du support, ou encore à une fixation d'alcool amylique à la surface du support en présence du film protéique. Un fait analogue a été signalé par L. Terminassian-Saraga avec l'acide myristique et le benzène [61] : le benzène est retenu à la surface en présence du film.

Des expériences permettent d'affirmer que l'étalement du film n'est pas en cause.

La technique adoptée consiste à déterminer pour chaque série de mesures l'aire S′ et à la retrancher de l'aire du film S.

Isotherme *p* — C caractéristique et masse moléculaire de la molécule superficielle.

Oxyhémoglobine.

Sauf dans le cas de protéines stables dans un grand domaine de pH, il est nécessaire que le support ait un pH voisin du pH isoélectrique si l'on veut obtenir une masse moléculaire correspondant à celle obtenue par d'autres méthodes pour la molécule native en solution.

J'ai employé, pour tamponner les supports au voisinage de pH 7, pH voisin du pH isoélectrique de l'oxyhémoglobine [60], deux sortes de tampons phosphates : $(PO_4HNa_2 + PO_4H_2K)M/45$ et $(PO_4H_2K + PO_4HK_2)M/25$, suffisamment dilués pour éviter les risques de modifications de la molécule protéique dues à la forte teneur en ions des supports. (Dans les premières expériences on prenait, à titre de base, la courbe *p* — C faite sur l'eau distillée, mais l'étalement y est difficile.)

Courbe p — C (fig. 3).

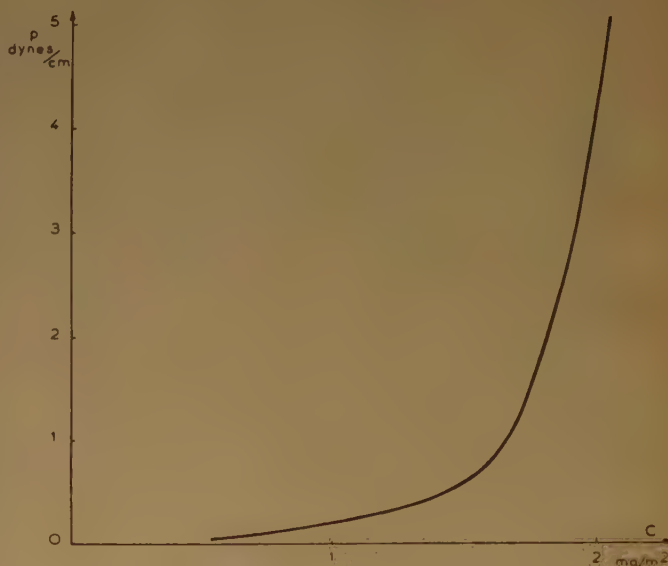


Fig. 3. — Isotherme *p* — C caractéristique de l'oxyhémoglobine sur tampon pH 6,85 (20° C).

Les résultats obtenus avec de multiples échantillons d'oxyhémoglobine sont concordants à 5 ou 10 % près. On a adopté comme valeurs moyennes :

$$C_{(1\ dyne)} = 1{,}6\ mg/m^2$$
$$C_{(5\ dynes)} = 2{,}0_5\ mg/m^2.$$

J'ai pris alors par la suite ces valeurs comme critère d'une bonne préparation d'oxyhémoglobine non encore altérée (le vieillissement, la congélation, etc... provoquent en effet des modifications dans les courbes *p* — C).

Masse moléculaire (fig. 4).

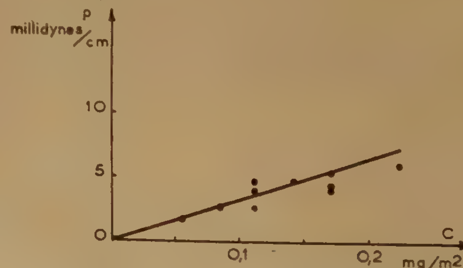


Fig. 4. — Isotherme de l'oxyhémoglobine : état gazeux sur sur tampon pH 6,9 (20° C). M ≈ 75 009.

La masse moléculaire a été déterminée avec le micromanomètre qui permet d'atteindre des pressions suffisamment basses pour que le film se trouve dans l'état gazeux (le domaine de cet état est restreint pour l'oxyhémoglobine) [46].

Les valeurs obtenues (70 à 80 000) sont un peu supérieures à la valeur classique (68 000) obtenue par d'autres méthodes [4, 19, 54, 58]. L'incertitude liée à la faiblesse des pressions mesurées n'explique pas cet écart systématique, en rapport peut-être avec des étalements qui au voisinage du pH isoélectrique ne seraient pas absolument quantitatifs. Le fait de trouver pour la molécule superficielle une valeur comparable à celle de la molécule en solution, déjà signalé par GUASTALLA sur l'ovalbumine et la gliadine [36], et par POURADIER [56] sur les gélatines, confirmé depuis aussi par BULL [15] pour de nombreuses protéines, n'est nullement en désaccord avec l'hypothèse d'une modification de la molécule native en surface, par exemple d'un changement de forme.

Rappelons que, comme avec l'osmométrie, si les unités étalées ne sont pas toutes identiques, cette méthode permet seulement de compter les fragments. On obtient une masse moléculaire moyenne.

GLIADINE.

J'ai établi *l'isotherme p — C caractéristique* sur HCl N/100, support très couramment utilisé pour cette protéine malgré son éloignement du pH isoélectrique. [La gliadine est d'ailleurs stable dans un large domaine de pH [43].] Elle est caractérisée par une absence de tronçon intermédiaire (fig 5).

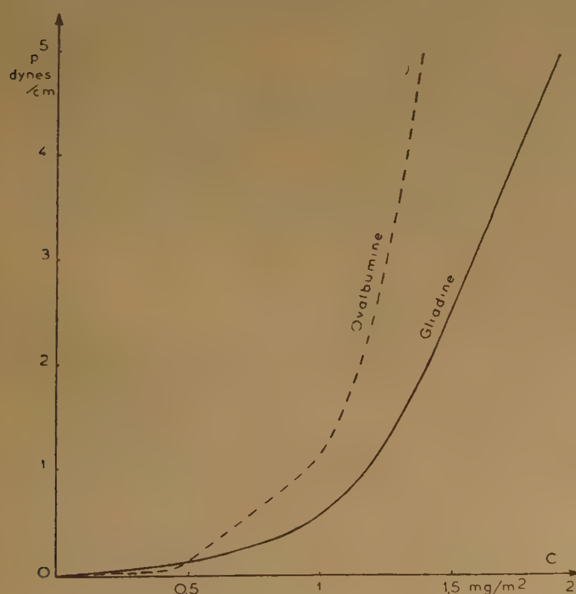


Fig. 5. — Sur HCl 0,01 N (20° C).
Ovalbumine : 3 trançons.
Gliadine : 2 trançons.

La courbe de l'état gazeux et la courbe des hautes pressions se raccordent par un arrondi continu (*).

(*) Les valeurs des concentrations superficielles trouvées avec cet échantillon de gliadine sont, sous pression donnée, un peu supérieures à celles déterminées par GUASTALLA sur un autre échantillon [37].

La masse moléculaire (sur HCl N/100) pour l'échantillon utilisé est de 26-27 000, valeur en accord avec les résultats d'ARRHÉNIUS [7] (à l'ultracentrifugeuse) et de GUASTALLA [37] (au micromanomètre superficiel). J'ai utilisé ici la seringue superficielle. En étalant le film dans la seringue à partir de parcelles solides, on évite l'emploi de l'eau alcoolique comme solvant d'étalement et les erreurs qu'entraîne l'alcool dans la mesure des pressions extrêmement faibles (quelques millidynes) par suite de son évaporation très lente.

Ces expériences confirment que la forme de l'isotherme superficielle *p* — C est, dans des conditions données, caractéristique de l'espèce protéique étalée. Une modification de cette isotherme peut, par suite, servir à repérer une altération survenue dans la protéine native.

La masse moléculaire de la molécule superficielle a une valeur comparable à celle de la molécule en solution. Il ne semble donc pas que l'emploi de solutions protéiques très diluées (inévitable avec cette méthode) ait provoqué, dans le cas de l'oxyhémoglobine, une dissociation comme cela a pu être constaté par certaines observations à l'ultracentrifugeuse (au cours de mesures faites vers 20° C) [60, 62]. Il est possible qu'une question de température soit ici en cause (*) comme le signale ADAIR [5] qui n'a trouvé, au cours de mesures de pressions osmotiques faites à 1° C, aucune dissociation due à la dilution sur de la carboxyhémoglobine de cheval. Par ailleurs ceci permet déjà de penser que la valeur très faible trouvée pour l'oxyhémoglobine sur HCl N/100 n'est pas une conséquence de l'étalement mais bien plutôt de l'acidité du support. C'est pourquoi j'ai alors étudié l'influence du pH du support sur les films protéiques et, en premier lieu, sur ceux d'oxyhémoglobine.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DU pH DU SUPPORT SUR LE COMPORTEMENT DE LA MOLÉCULE SUPERFICIELLE.

Les protéines sont formées de molécules qui gardent généralement en solution une masse moléculaire constante à l'intérieur d'une certaine zone de pH qui encadre le pH isoélectrique et s'étend sur un certain nombre d'unités de pH, plus ou moins grand

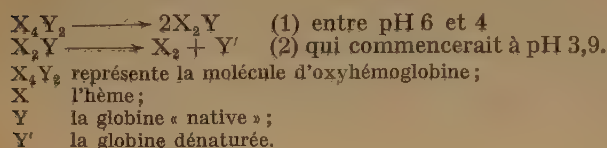
(*) Rappelons que les solutions très diluées étaient préparées peu de temps avant les expériences et ne quittaient la glacière où elles étaient conservées que pendant quelques minutes, au moment de leur emploi.

suivant la protéine. En dehors de cette zone de stabilité il peut se produire des scissions ou des associations. On se propose ici de vérifier si la molécule a, en surface, un comportement analogue.

1° Influence du pH du support sur la molécule superficielle d'oxyhémoglobine.

Rappelons que l'hémoglobine est constituée par une partie protéique ou globine dont la composition varie avec l'espèce, et par un groupe prosthétique formé de quatre protohèmes, chaque hème étant formé de quatre noyaux pyrroliques combinés à un atome de fer bivalent. Les hèmes seraient fixés à la surface de la globine ([30, 43, 52]) : la liaison se ferait entre le fer et la globine (peut-être un groupe imidazol de l'histidine) ([64]).

En solution l'oxyhémoglobine est sensible à l'action des acides. Il est possible d'après certains auteurs qu'une légère acidification provoque dans la molécule une scission en deux moitiés ([51]). L'action d'un acide concentré (HCl 0,1 N) conduit par contre à la rupture de la liaison hèmes-globine ([6]). D'après NEURATH et al. ([51]) la réaction se ferait en somme en deux temps :



$X_4Y_2 \longrightarrow 2X_2Y$ (1) entre pH 6 et 4
$X_2Y \longrightarrow X_2 + Y'$ (2) qui commencerait à pH 3,9.

X_4Y_2 représente la molécule d'oxyhémoglobine ;
X l'hème ;
Y la globine « native » ;
Y' la globine dénaturée.

Les solutions d'oxyhémoglobine à étaler (0,1 à 0,5 g/l) étaient tamponnées à pH 7,4. J'ai utilisé deux sortes de supports :

— des solutions HCl plus ou moins concentrées (0,1 N à 0,00001 N) allant de pH 1 à 5 ;

— des solutions tampons de pH 2,4 à 7,4 : biphtalate de potassium M/40 + HCl ou KOH, puis des tampons phosphates de potassium dont la concentration totale était M/25. [On s'est aussi servi parfois de tampons ($PO_4HNa_2 + PO_4H_2K$)M/45.]

Pour permettre une meilleure comparaison on a fait toute une série d'expériences en gardant la concentration totale en ions K^+ constante et égale à M/20, sur toute la gamme de pH étudiée, par addition de KCl.

Comme on le voit les tampons employés étaient suffisamment dilués pour éviter les risques toujours possibles de scission (dus à une trop grande teneur en ions) qui pourraient masquer l'action propre du pH. On a vérifié que la nature du tampon ne jouait pas.

Le simple aspect des courbes *p* — C aux moyennes pressions (fig. 6) montre que la molécule superficielle est sensible au pH du support. Jusque vers pH 6 il a peu d'influence sur les isothermes, puis la concentration sous pression donnée diminue nettement : sous 5 dynes/cm elle passe de 2 mg/m² à une valeur moitié environ entre pH 5 et 4, ce qui pourrait être l'indice d'une transformation profonde de la molécule ([9]).

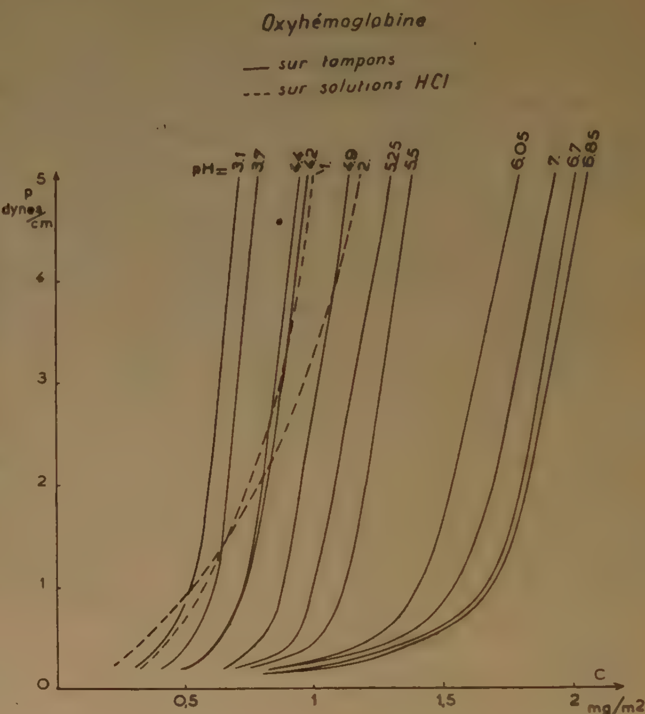


Fig. 6. — Influence du pH du support sur les courbes de compression de l'oxyhémoglobine.

Aux pH très acides les courbes de compression ont une forme très différente. Les films sont moins compressibles dans le domaine des tronçons intermédiaires.

Etude du film gazeux. Détermination des masses moléculaires (au micromanomètre) ([9]).

Les mêmes supports ont été employés. Les valeurs trouvées sont comparables à même pH sur les deux sortes de supports, (solutions d'HCl et solutions tampons) ce qui montre que, seul, le pH est responsable des modifications de la masse moléculaire. Des mesures ont été faites à pH 8 sur un tampon borate (acide borique M/40 + KCl M/40 + NaOH M/40).

J'ai rassemblé les résultats sur une courbe (fig. 7) ; j'ai porté en ordonnées les masses moléculaires M et en abscisses le pH du support. J'ai ainsi mis en évidence, en fonction du pH, un domaine de stabilité de la molécule entière (M = 70 à 80 000) s'étendant de pH 8 à 5,7 ; puis les molécules sont rompues en deux fragments : M = 35 000, de pH 5 à 4. De pH 4 à 1 il y a une scission plus progressive de la

molécule qui aboutit à la formation de nombreux fragments superficiels.

pH = 2 M ≈ 11 000
pH = 1 M ≈ 9 000.

nouvelle espèce chimique était au voisinage de son pH isoélectrique, puis elle augmente à nouveau jusque vers pH 4. De pH 4 à 1 la cosurface varie peu (vers pH 4 la molécule se scinde en plus de deux fragments; or il semble bien que dans ce domaine de pH la cosurface diminue encore une fois, avant de prendre une valeur voisine de 7 à 8 m^2/mg qu'elle conserve aux plus grandes acidités).

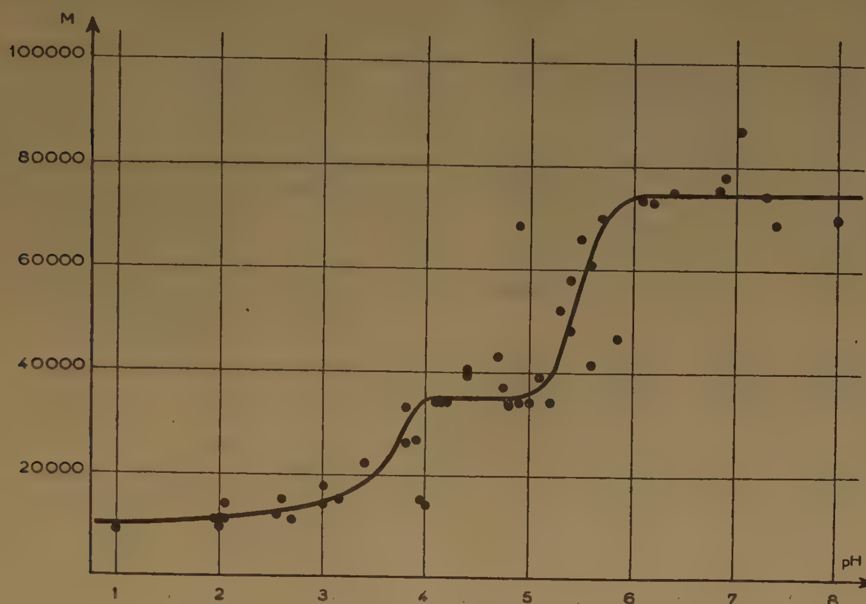


Fig. 7. — Masses moléculaires de l'oxyhémoglobine en fonction du pH du support.

Remarque :

D'un échantillon d'oxyhémoglobine à l'autre il y a de petites différences de stabilité qui sont probablement à l'origine des points aberrants de la courbe, notamment aux zones de transition.

Cosurfaces.

L'écart à la loi des films idéaux dans le domaine du film gazeux conduit à la notion de « cosurface » qui est sans doute en relation avec l'encombrement de la molécule superficielle *libre* telle qu'elle se trouve dans le film gazeux sans la contrainte d'une pression superficielle élevée.

Rappelons que la cosurface *b* se calcule à partir de la concentration de cosurface C_b $\left(C_b = \frac{1}{b}\right)$ qui est déterminée par extrapolation pour $C/p = 0$ de la droite C/p en fonction de C (fig. 2).

La mesure de la cosurface *b* et de ses variations en fonction du pH est délicate. Les résultats pour l'oxyhémoglobine (9), encore imprécis, ne sont donnés qu'à titre d'indication. Sur la figure 8 on a porté en fonction du pH les valeurs de *b*. La cosurface petite au pH isoélectrique augmente notablement jusqu'à la première scission de la molécule (pH 5) comme si la molécule se distendait avant de se rompre. Aussitôt après, la cosurface redevient petite, comme si la

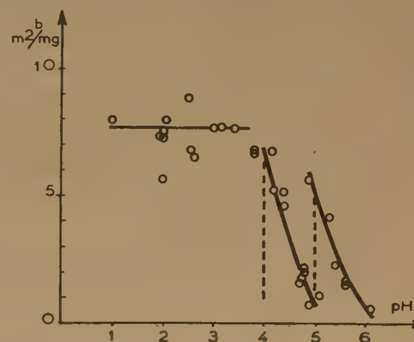


Fig. 8. — Variation des cosurfaces en fonction du pH du support (oxyhémoglobine).

Par analogie avec le comportement des macromolécules en solution, on peut penser qu'une molécule insoluble est plus ramassée en surface qu'une molécule soluble. Dans ces conditions sa cosurface devrait être très petite.

Cette hypothèse et l'interprétation de la cosurface semblent justifiées par les faits expérimentaux suivants :

— Pour l'oxyhémoglobine, au voisinage du pH isoélectrique où la molécule est relativement insoluble (donc ramassée) la cosurface est en effet petite.

— Dans le cas de la gliadine (peu soluble dans l'eau) la cosurface est très petite et son évaluation est difficile (courbe à deux tronçons).

— C'est ce qui se produit aussi avec l'oxyhémoglobine lorsqu'on ajoute dans le support un précipitant tel que le sulfate d'ammonium.

— Par ailleurs des évaluations faites récemment sur les cosurfaces de hauts polymères en solution dans des solvants où ils sont plus ou moins solubles sont à mettre en parallèle avec ces résultats ([57]).

2° Influence du pH sur la molécule superficielle de gliadine.

Les courbes p—C établies, soit sur des solutions HCl plus ou moins diluées (depuis 0,01 N à 0,00001 N), soit sur des tampons à pH 2,2-3-4-5-6 (biphtalate de potassium M/20 + HCl ou NaOH), sont toutes dépourvues de tronçon intermédiaire; la molécule superficielle semble dans le domaine des moyennes pressions beaucoup moins sensible au pH que celle d'oxyhémoglobine. Les massses moléculaires, par contre, varient. De plus, la nature du support semble jouer un rôle puisque sur support HCl 0,001 N on observe un minimum dans les valeurs (M = 13 000), alors que sur tampon M passe de 27 000 entre pH 2 et 3 à une valeur double entre pH 4 et 6 (fig. 9). (Sur l'eau distillée la masse moléculaire est de 29 000 environ.)

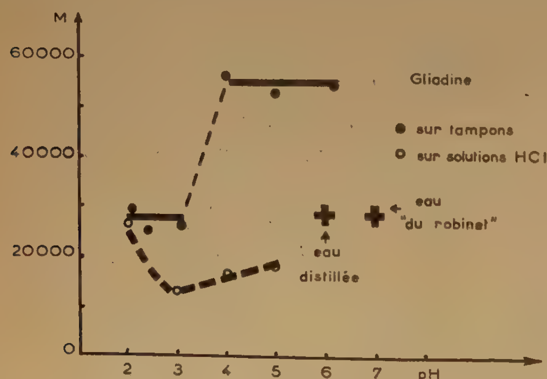


Fig. 9. — Masses moléculaires de la gliadine étalée sur différents supports.

Les résultats sont difficiles à interpréter ici. La gliadine est parfois considérée comme une protéine non homogène ([11, 43]). La cosurface, toujours très petite, indique que la molécule, peu soluble dans l'eau, est très ramassée.

En résumé, on voit que la molécule protéique est sensible au pH du support et subit des transformations que le simple examen des isothermes aux moyennes pressions permet souvent de déceler .

La molécule superficielle d'oxyhémoglobine est, comme la molécule en solution, stable dans un certain intervalle de pH (6 à 8, c'est-à-dire le même que celui trouvé par Svedberg à l'ultracentrifugeuse sur l'hémoglobine) ([58]). Il existe également en surface des demi-molécules qui seraient stables approximativement entre pH 4 et 5 [en solution Neurath, *et al.* ([51]) ont signalé la présence de demi-molécules dans un domaine de pH voisin]. Leur formation s'expliquerait par la rupture, au niveau du plan de symétrie de la molécule entière, d'une liaison assez labile entre les deux moitiés de molécule.

Les transformations plus profondes ne pourraient se faire qu'à des pH plus acides.

La masse moléculaire de 11 000 signalée par Guastalla est bien une conséquence de l'acidité du support.

La mesure des cosurfaces permettrait d'avoir une idée de l'encombrement de la molécule qui paraît dépendre du pH et de la composition du support.

Remarquons que les courbes de compression d'une protéine hydrosoluble et d'une protéine peu soluble n'ont pas la même forme : trois tronçons dans le premier cas, deux dans le second (fig. 5).

CHAPITRE V

AIRE DE LA MOLÉCULE SUPERFICIELLE A HAUTE PRESSION.

Associée à la mesure de la masse moléculaire, l'étude de l'encombrement de la molécule protéique sous pression donnée m'a permis de préciser le mécanisme de certaines scissions moléculaires, notamment celui de la scission entre pH 4 et 5.

Il semble que ce soit tout au haut de la courbe des hautes pressions, au début de l'inflexion de cette courbe, qu'il faille chercher les renseignements les plus intéressants.

En effet, rappelons que lorsqu'on comprime sur un support liquide une couche superficielle d'acide gras on arrive à une aire moléculaire au-dessous de laquelle ce film n'est plus stable (« collapse »). Si l'on poursuit la compression il se produit un équilibre entre la couche monomoléculaire et la phase tridimensionnelle. L'expérience montre que, pour les acides gras saturés, l'aire de la molécule du film dans ces conditions ([3, 20]) est de l'ordre de grandeur de la section droite de la molécule dans le cristal (déterminée aux rayons X) ([48]). Si l'on comprime des films protéiques, on constate sur la courbe pressions-surfaces, entre 20 et 30 dynes/cm, malgré la difficulté des mesures (film imparfaite-

ment stable), une sorte d'inflexion comparable à un point de « collapse » ([14, 50, 65]); on peut essayer de rapprocher l'aire de la molécule superficielle

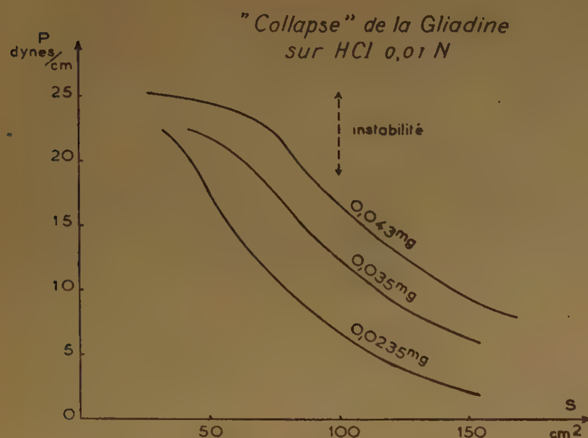


Fig. 10.

en ce point de l'aire de la base de la molécule dans le cristal. Certains auteurs admettent que c'est en ce point qu'une molécule d'une couche superficielle protéique occupe l'aire la plus petite possible ([14, 50]).

J'ai d'abord vérifié sur la gliadine (étalée à partir de solutions) que le point considéré comme point de « collapse » (*) (vers 22 dynes/cm) (fig. 10) est proche de la pression limite (25 à 26 dynes/cm) obtenue par étalement spontané de gliadine solide, pression qui *pourrait* correspondre à un équilibre entre le film et la parcelle.

" Collapse " de l'oxyhémoglobine [10].

Les courbes pressions-surfaces de l'oxyhémoglobine étalée sur différents supports présentent à haute pression, comme celles de la gliadine, un point d'inflexion, dont la hauteur varie légèrement suivant la nature du support. Des concentrations superficielles déterminées à cette pression on peut déduire « l'épaisseur moyenne » du film (en prenant comme densité de la protéine dans le film la valeur 1,3) (**) et l'ordre de grandeur de l'aire occupée par une molécule superficielle sur le support connaissant la masse moléculaire M (***).

Les résultats obtenus avec des échantillons d'oxyhémoglobine humaine, dont les solutions de 0,1 à 0,3 g/l diluées dans des tampons phosphates M/45 pH 7,4 étaient étalées sur différents supports, sont résumés dans le tableau I ci-après.

L'appareil utilisé est le manomètre à suspension pendulaire dont la pièce pendulaire est surchargée : un déplacement du spot de 0,5 cm correspond à 1 dyne/cm.

Interprétation des résultats.

Avant de rendre compte des résultats rassemblés dans le tableau I, il est indispensable de donner un bref aperçu sur la taille et la forme de la molécule d'hémoglobine (ou de ses dérivés) telle qu'elle est envisagée par certains auteurs dans la matière tridimensionnelle, notamment dans le cristal (diffraction des rayons X). Rappelons pour mémoire que Boyes Watson, Davidson et Perutz ([16]) décrivaient autrefois la molécule de méthémoglobine comme un cylindre formé de quatre couches protéiques dont la hauteur serait 34 Å et le diamètre de base 57 Å. Les mesures de Dervichian, Fournet et

Tableau I.

Support liquide	pH	M	Pression de collapse (dynes/cm)	Concentration superficielle au collapse (mg/m²)	« Epaisseur moyenne » du film (Å)	Aire occupée par une molécule (Å²)
$(Na_2HPO_4 + KH_2PO_4)$M/45...	7	70.000	22	3,3	25	3.500
$(KH_2PO_4 + K_2HPO_4)$M/25 ...	6,9	70.000	22	3,4	26	3.400
Biphtalate de potassium M/40.	4,55	35.000	22	$1{,}9_5$	15	3.000
et KOH..................	4,5	35.000	22	1,8	14	3.200
HCl N/100..................	2	11.000	20-21	2	15	900
HCl N/10..................	1	9.000	20-21	1,9	15	800

(*) Cf. Hughes et Rideal ([38]) qui ont adopté une valeur un peu différente de la nôtre.

(**) Un film même condensé est souvent plus lacunaire que la substance dans son état tridimensionnel solide ou liquide. En conséquence, la valeur de l'épaisseur ainsi calculée n'a pas de signification absolue.

(***) Épaisseur moyenne

$$e = \frac{C}{d} \times 10^{-3} \times 10^{-4} \text{ cm} = \frac{C}{d} \times 10 \text{ Å}$$

où C est la concentration superficielle en mg/m² et d la densité de la substance tridimensionnelle.

Aire de la molécule superficielle :

$$\sigma = \frac{M \times 10^3 \times 10^4}{C \times N} \text{ cm}^2 = \frac{M}{6C} \text{ Å}^2.$$

(N nombre d'Avogadro)

Guinier ([23]) dans des solutions d'hémoglobine (diffusion des rayons X) semblaient indiquer que ce cylindre était également une des structures possibles pour la molécule en solution.

Depuis, de nouvelles mesures aux rayons X, ont conduit Perutz et Bragg ([17, 18]) à remanier leurs vues. D'après eux les hémoglobines d'espèces différentes sont très similaires quant à leur structure générale. Il est encore trop tôt pour savoir quelle est la structure détaillée de la molécule mais il est certain qu'elle est beaucoup plus complexe qu'une simple image de chaînes parallèles. La forme générale serait celle d'un ellipsoïde. D'après les données aux rayons X, la longueur de deux axes serait de 55 Å, et celle du troisième 65 Å. Il existe donc une section de la molécule à peu près circulaire avec un diamètre de 55 Å.

Examinons maintenant ce qui se passe dans le cas de la molécule superficielle.

1° Au voisinage du pH isoélectrique, dans les conditions où la molécule est entière ($M = 70\,000$), l'aire de base de la molécule superficielle se rapproche de l'aire occupée par une molécule dans le cristal. (Une molécule à projection circulaire ayant pour diamètre 55 Å aurait dans le film, suivant que l'assemblage en serait triangulaire ou carré, une aire d'environ 2 600 Å^2 ou d'environ 3 050 Å^2.) Ceci serait en faveur de l'hypothèse suivant laquelle à l'inflexion de la courbe de compression les molécules seraient aussi serrées que dans un cristal.

On suppose dans le calcul précédent que dans le film comprimé le grand axe de la molécule est perpendiculaire à la surface, notamment à la pression de collapse. C'est ce que Devaux avait montré autrefois en plaçant des grains de blé sur du mercure ([25]) : sous l'effet de la compression ceux-ci se redressent et se placent perpendiculairement à la surface.

Il conviendrait d'étudier encore un certain nombre de protéines par la technique superficielle et par des techniques différentes pour être certain que l'accord signalé n'est pas une coïncidence.

Par ailleurs les valeurs de « l'épaisseur moyenne » du film se rapprochent plus de la hauteur du cylindre proposé autrefois (34 Å) pour représenter une molécule que du grand axe de l'ellipsoïde (65 Å). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que dans le cas de molécules cylindriques, les lacunes entre les molécules du cristal ou du film sont à peu près les mêmes, alors que dans le cas de l'ellipsoïde, la place, partiellement comblée par d'autres molécules dans le cristal, ne peut l'être de la même manière dans la couche superficielle (même au maximum de compression) qui serait alors beaucoup plus lacunaire que le cristal.

2° Dans les conditions où la molécule est scindée en deux fragments ($4 < pH < 5$) l'« épaisseur » du film diminue de moitié et l'aire de base de chacune des moitiés reste sensiblement la même. La scission de la molécule native se ferait suivant un dédoublement en hauteur (fig. 11).



Fig. 11.

3° A pH 2 sur HCl 0,01 N on a peut-être six fragments et à pH 1 sur HCl 0,1 N peut-être huit. La scission se ferait comme suit (fig. 11 bis) :



Fig. 11 bis.

Mais la valeur de la masse moléculaire obtenue est une valeur moyenne et rien ne prouve que les fragments soient tous de même taille.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Abribat et A. Dognon. — *J. de Phys. et Rad.*, 1939, 10, 22.
(2) M. Abribat et J. Pouradier. — *C. R. Ac. Sc.*, 1948, 227, 1101.
(3) N. K. Adam. — *Proc. Roy. Soc.*, 1922, A. 101, 452.
(4) G. S. Adair. — *Proc. Roy. Soc.*, 1925, A. 108, 627.
(5) G. S. Adair. — *Haemoglobin*, London, Butterworth, 1949, p. 191.
(6) N. L. Anson et A. E. Mirsky. — *J. Gen. Physiol.*, 1930, 13, 469.
(7) S. Arrhenius. — *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 67.
(8) W. T. Astbury, F. O. Bell, E. Gorter et J. Van Ormondt. — *Nature*, 1938, 142, 33.
(9) N. Benhamou. — *J. Chim. Phys.*, 1951, 48, 624.
(10) N. Benhamou. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, 238, 1316.
(11) M. S. Blish. — *Ad. Prot. Chem.*, 1945, 2, 337.
(12) H. B. Bull. — *J. Biol. Chem.*, 1938, 125, 585.
(13) H. B. Bull. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 67, 4.
(14) H. B. Bull. — *Ad. Prot. Chem.*, 1947, 3, 95.
(15) H. B. Bull. — *J. Biol. Chem.*, 1950, 185, 27.
(16) J. Boyes-Watson, E. Davidson et M. F. Perutz. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A. 191, 83.
(17) W. L. Bragg et M. F. Perutz. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, A 213, 425.
(18) W. L. Bragg et M. F. Perutz. — *Acta Cryst.*, 1952, 5, 277 et 323.
(19) N. F. Burk et D. M. Greenberg. — *J. Biol. Chem.*, 1930, 87, 197.
(20) D. G. Dervichian. — *Thèse, Ann. Phys.*, 11e série, 1937, 8, 361.
(21) D. G. Dervichian. — *Nature*, 1939, 144, 629.
(22) D. G. Dervichian. — *J. Chem. Phys.*, 1943, 11, 236.
(23) D. G. Dervichian, G. Fournet et A. Guinier. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1949, 31, 110.
(24) H. Devaux. — *Proc. Verb. Sté. Sc. Phys. Nat.*, Bordeaux, novembre 1903.

(25) H. Devaux et L. Pallu. — *C. R. Ac. Sc.*, 1938, 206 1693.
(26) E. Fredericq. — *Biochim. et Biophys. Acta*, 1952, 9 601.
(27) E. Gorter. — *Proc. Roy. Academy. Amsterdam*, 1932, 35, 838.
(28) E. Gorter et F. Grendel. — *Trans. Far. Soc.*, 1926, 22, 477.
(29) L. Gougerot. — *Thèse*, Paris, 1947.
(30) S. Granick. — *J. Gen. Physiol.*, 1942, 25, 571.
(31) J. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 1929, 189, 241.
(32) J. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 1938, 206, 993.
(33) J. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 1939, 208, 973.
(34) J. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 1939, 208, 1078.
(35) J. Guastalla. — *Cah. de Phys.*, 1942, 10, 30.
(36) J. Guastalla. — *Cah. de Phys.*, 1943, 13, 5.
(37) J. Guastalla. — *Thèse, Mem. Serv. chim. de l'Etat*, 1947, 33, 265.
(38) A. H. Hughes et E. K. Rideal. — *Proc. Roy. Soc.*, 1932, A 137, 62.
(39) K. Imahori. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1952, 25, 121.
(40) M. Joly. — *C. R. Ac. Sc.*, 1939, 208, 975.
(41) J. H. P. Jonxis. — *Biochem. J.*, 1939, 33, 1743.
(42) D. Keilin. — *Nature*, 1953, 171, 922.
(43) L. Krejci et T. Svedberg. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 946.
(44) I. Langmuir. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, 39, 1848.
(45) I. Langmuir. — *Cold Spring Harbor Symp. on Quant Biol.*, 1938, 6, 171.
(46) J. Michel et N. Benhamou. — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, 228, 1577.
(47) J. S. Mitchell. — *Trans. Far. Soc.*, 1937, 33, 1129.
(48) A. Muller. — *Proc. Roy. Soc.*, 1927, A 114, 542.
(49) H. Neurath. — *J. Phys. Chem.*, 1940, 44, 296.
(50) H. Neurath et H. B. Bull. — *Chem. Revs.*, 1938, 23, 391.
(51) H. Neurath, P. Greenstein, F. W. Putnam et G. O. Erickson. — *Chem. Revs.*, 1944, 34, 57.
(52) M. F. Perutz. — *Haemoglobin*, London, Butterworth, 1949, p. 135.
(53) G. T. Philippi. — *Thèse*, Amsterdam, 1936.
(54) R. B. Porter et F. Sanger. — *Biochem. J.*, 1948, 42, 287.
(55) J. Pouradier et M. Abribat. — *J. Chim. Phys.*, 1946, 43, 183.
(56) J. Pouradier. — *Thèse*, Paris, 1948.
(57) H. L. Rosano. — *Mem. Serv. Chim. de l'Etat*, 1953, 38, 127.
(58) T. Svedberg. — *Trans. Far. Soc.*, 1930, 26, 740.
(59) T. Svedberg. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, B 127, 1.
(60) T. Svedberg et K. O. Pedersen. — *The Ultracentrifuge*, Oxford, 1940.
(61) L. Ter Minassian-Saraga. — *J. Chim. Phys.*, 1955, 52, 95.
(62) A. Tiselius et D. Gross. — *Kolloid Z.*, 1934, 66, 11.
(63) L. Wilhelmy. — *Ann. Phys. Chem.*, 1863, 119, 177.
(64) J. Wyman. — *Ad. Prot. Chem.*, 1948, 4, 407.
(65) H. Zocher et F. Stiebel. — *Z. Physik. Chem.*, 1930, 147, 401.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES DE PROTÉINES

II. — Quelques propriétés superficielles des dérivés de l'hémoglobine. Molécule native et molécule superficielle.

par Nicole BENHAMOU

[*Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences, Paris*]

Manuscrit reçu le 22.6.55

SOMMAIRE

Le comportement superficiel de la globine et de la méthémoglobine, nettement différent de celui de l'oxyhémoglobine, montre que l'étalement seul ne peut suffire ni à provoquer la rupture de la liaison hèmes-globine, ni à transformer le film d'oxyhémoglobine en un film de méthémoglobine.

La technique superficielle a permis d'analyser quelques transformations de l'oxyhémoglobine survenues soit dans la molécule native, soit dans la molécule superficielle. En comparant leurs propriétés respectives on a essayé de voir dans quelle mesure molécule native et molécule superficielle pouvaient se rapprocher. Des expériences de désorption et d'adsorption n'ont pas permis de conclure avec certitude à la réversibilité ou à l'irréversibilité de la transformation de la molécule protéique native en molécule superficielle.

CHAPITRE PREMIER

COMPORTEMENT DE LA GLOBINE EN COUCHES SUPERFICIELLES

J'ai étudié dans la première partie de ce travail l'action du pH du support sur la molécule superficielle d'oxyhémoglobine et les modes éventuels de scission de cette molécule.

J'ai ensuite essayé d'identifier les fragments correspondant à ces scissions successives en comparant le comportement superficiel de la globine et de l'oxyhémoglobine (on sait qu'en solution, sous l'action brutale des acides, l'oxyhémoglobine se sépare en ses constituants : hèmes et globine).

Signalons que les études sur la globine se sont toujours trouvées compliquées par le fait que la séparation de l'oxyhémoglobine en ses constituants s'accompagne d'une dénaturation de la partie protéique [1, 27, 37, 38].

L'obtention de globine dite « native » nécessite une préparation en plusieurs étapes : il faut réverser la globine dénaturée.

La globine utilisée est préparée suivant la méthode d'Anson et Mirsky [1] remaniée par Roche et

Préparation.

Combette [37]. L'oxyhémoglogine (*) est attaquée à 0° par HCl 0,1 N; la globine précipite par addition d'acétone chlorhydrique. La solution contient les hèmes sous forme de chlorhydrate d'hémine (Fe^{+++}). La globine dénaturée est « réversée » par de la soude, puis on élimine un des deux constituants présents par addition, en proportion convenable, d'une solution saturée de $(NH_4)_2SO_4$. D'après Roche et Combette la solution obtenue renferme une protéine homogène correspondant à la globine « native ».

Les solutions étaient toujours conservées à la glacière mais au bout de quelques jours de légères précipitations se produisaient. BOURILLON ayant montré que la stablité de la globine était à peu près totale lorsqu'elle était en solution dans un tampon phosphates M/15 à pH voisin de 7 [5], j'ai conservé ainsi la dernière préparation (pH 6,8).

Les résultats se sont avérés concordants sur les trois solutions de globine qui m'ont servi au cours des expériences.

Le dosage des solutions était fait, soit par un dosage d'azote au Kjeldahl, soit au spectrophotomètre de Beckman dans la bande correspondant aux acides aminés cycliques (vers 275 mμ) [3, 24].

Par la suite on a pu appliquer à la globine un *dosage superficiel* basé sur une constatation expérimentale : sur HCl 0,01N la concentration superficielle sous 2,5 dynes/cm est de 1 mg/m² environ.

Étude superficielle du pigment [21].

Les hèmes séparés de la globine sont laissés en solution dans l'acétone chlorhydrique où ils se trouvent probablement sous forme de chlorhydrate d'hémine.

(*) On part plus généralement de la carboxyhémoglobine, le rendement étant meilleur [27].

J'ai constaté que cette solution s'étalait sur HCl N/100 et vérifié que les pressions mesurées n'étaient pas dues à l'acétone; celle-ci (soigneusement distillée) ne laisse pratiquement pas de film en surface. La courbe p — S tracée au manomètre superficiel ne ressemble pas à celle des protéines. Le film est presque incompressible. Lors de la compression, la pression reste faible tant que les molécules ne sont pas en contact, puis elle croît très brusquement à partir d'une aire moléculaire où l'on peut considérer que les molécules sont jointives. Aux grandes dilutions, la pression n'a pu être évaluée, même avec les manomètres les plus sensibles (on peut penser que les molécules forment des agglomérats). Il se pourrait que les molécules d'hémine interviennent superficiellement par leur seul encombrement.

Étude superficielle de la globine.

La globine s'étale très facilement [JONXIS (23) l'avait déjà constaté] quels que soient le pH et la nature du support.

Les isothermes p — C tracées à différents pH et comparées à celles de l'oxyhémoglobine (fig. 1) indiquent que ces deux protéines ont en surface un comportement différent, surtout au voisinage de la neutralité.

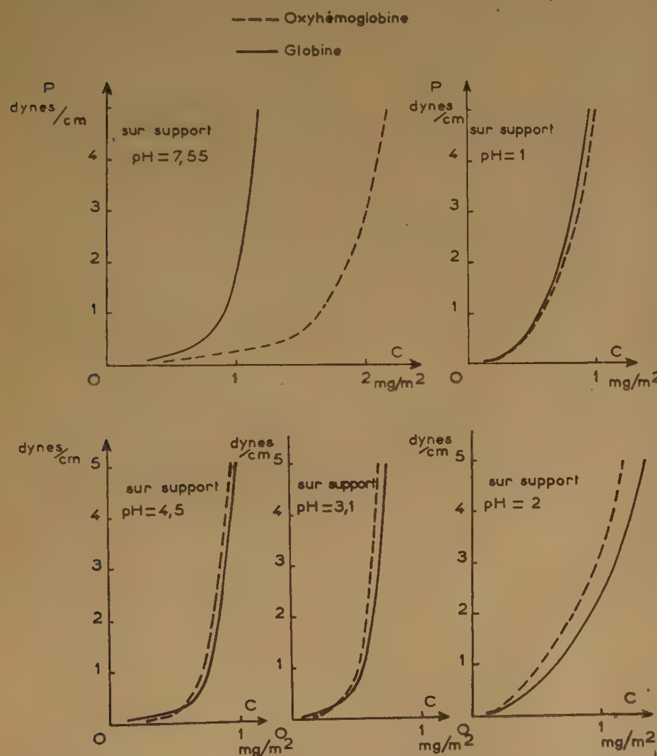


Fig. 1. — Comparaison des isothermes de la globine et de l'oxyhémoglobine sur des supports à différents pH.

A pH 7,5 les concentrations superficielles sous pression donnée sont nettement plus petites (près de deux fois) pour la globine que pour l'oxyhémoglobine, ce qui paraît indiquer que la masse moléculaire de la globine est au plus de 35 000 (on le confirmera ultérieurement).

A pH 4,5 et 3,1 les courbes p — C pour la globine

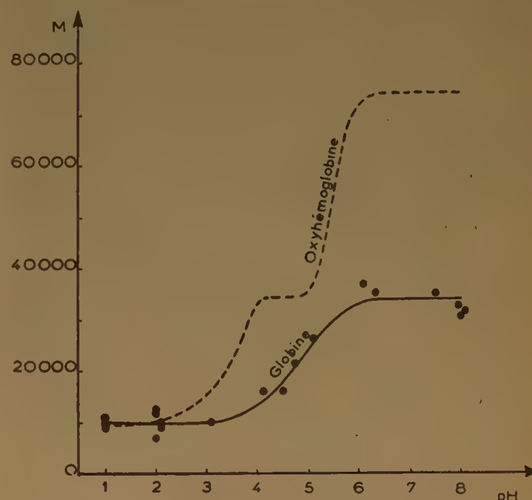


Fig. 2. — Variation des masses moléculaires de la globine en fonction du pH du support.

et l'oxyhémoglobine sont assez comparables, au moins dans le domaine des moyennes et des hautes pressions (elles diffèrent dans la région de l'état gazeux). Elles sont toujours analogues, mais légèrement décalées, à pH 2. Elles ne sont vraiment superposables dans toute leur étendue qu'à pH 1.

L'étude des masses moléculaires en fonction du pH (fig. 2) montre que la masse moléculaire de la globine stable de pH 6 à 8 est voisine de 35 000 [valeur en accord avec celles déterminées en solution par d'autres méthodes (17, 36)].

Cette molécule de globine est elle-même moins stable que la moitié de molécule d'oxyhémoglobine, ce qui indiquerait qu'au palier de pH 4 à 5 les fragments d'oxyhémoglobine ne sont pas de la globine pure, mais que les hèmes y sont restés fixés (probablement une paire sur chaque fragment). Ceci reste en parfait accord avec le dédoublement en deux palets envisagé précédemment et avec l'existence d'un plan de symétrie dans la molécule d'oxyhémoglobine.

De pH 3 à 1, la masse moléculaire, de 10 000 environ, ne varie pratiquement pas et se rapproche des valeurs trouvées pour l'oxyhémoglobine à pH 2 et 1. Ceci serait une confirmation de la non-intervention des hèmes comme unité cinétique indépendante, lorsque l'oxyhémoglobine est étalée dans ces conditions. Ainsi, c'est seulement à des pH suffisamment

acides (entre 2 et 3) que l'oxyhémoglobine se sépare en surface en ses constituants; le pH du support exerce alors la même action sur la globine ainsi libérée que sur la globine pure [certains auteurs (33) admettent qu'en solution la séparation des hèmes et de la globine serait complète à pH 3].

Dans des conditions particulières (très faible concentration saline) j'ai pu mettre en évidence (sur « l'eau du robinet » par exemple) des molécules superficielles de masse moléculaire assez voisine de 70 000. Si cette structure existe, elle est en tous cas très instable.

Ainsi la globine en surface aurait des propriétés comparables à celles de la globine en solution : la valeur de sa masse moléculaire est de l'ordre de grandeur de celles obtenues (sur des globines de différentes espèces animales) par osmométrie [Roche et Adair (36)] et ultracentrifugation [Gralen (17) qui pense du reste que la séparation d'hémoglobine en ses constituants est acompagnée d'une scission]; sa très grande instabilité permet de confirmer l'importance de la liaison hèmes-globine dans les propriétés de la protéine (38).

Par ailleurs le comportement superficiel de la globine étant nettement différent de celui de l'oxyhémoglobine [Gougerot (16) avait déjà signalé que la globine mousse, au contraire de l'oxyhémoglobine] l'étalement seul ne peut suffire à provoquer la rupture de la liaison hèmes-globine.

CHAPITRE II

FILMS DE MÉTHÉMOGLOBINE. — COMPARAISON AVEC LES FILMS D'OXYHÉMOGLOBINE

Ayant contrôlé que l'étalement de l'oxyhémoglobine ne suffisait pas à rompre la liaison hèmes-globine, on s'est demandé si le film obtenu (après étalement des solutions d'oxyhémoglobine) était un film d'oxyhémoglobine ou de méthémoglobine (*). En effet, la formation de méthémoglobine à partir de l'oxyhémoglobine est relativement facile (13) et on pourrait craindre en surface une oxydation directe.

Préparation de la méthémoglobine.

Celle-ci était préparée par action du ferricyanure de potassium sur de l'hémoglobine.

On fait le vide sur l'oxyhémoglobine (que l'on démousse au préalable pour éviter d'être gêné ultérieurement par l'abondance des mousses) pour la transformer en hémoglobine. Puis on fait agir sur cette hémoglobine un léger excès de ferricyanure de potassium : l'hémoglobine est alors oxydée en méthémoglobine.

La solution a une couleur brune caractéristique. Au spectrophotomètre la bande dans le rouge se situe vers 632 mμ (14) comme je l'ai vérifié sur une solution tamponnée à pH 7,2 par des tampons phosphates M/45.

Films de méthémoglobine.

J'ai établi l'isotherme caractéristique et déterminé la masse moléculaire sur support neutre de la méthémoglobine. J'ai ensuite étudié l'influence du pH du support. Des précautions particulières ont dû être prises pour la conservation des solutions vu l'instabilité de la méthémoglobine aux grandes dilutions. La différence de comportement des deux protéines en surface a nettement été mise en évidence au cours de ces expériences (courbes sur support neutre et sur HCl 0,01 N : fig. 3 et 4).

La valeur de la masse moléculaire (peut-être d'environ 46 à 49 000 à pH 6,9) prouverait qu'un certain nombre de molécules ont déjà subi une

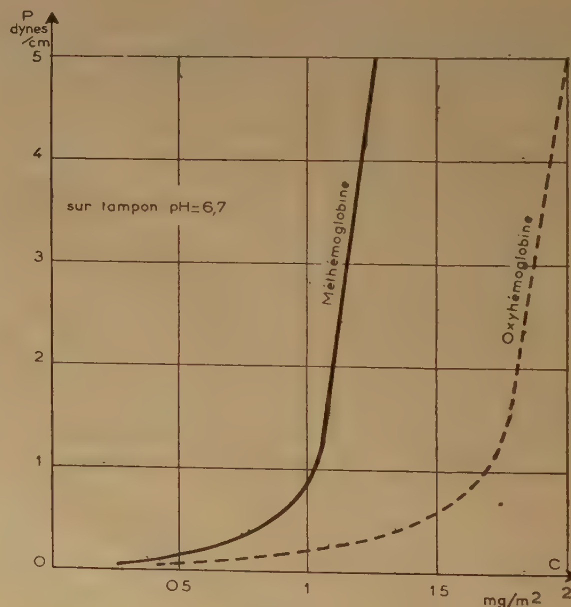


Fig. 3.

transformation sous l'action du support [en solution, en effet, la méthémoglobine a une masse moléculaire de 68 000 (41)]. Il semble du reste qu'on puisse parfois, expérimentalement, repérer un déroulement de la

(*) La méthémoglobine est le produit d'oxydation de l'hémoglobine avec changement de valence du fer


$(Fe^{++} - é \rightarrow Fe^{+++})$.

molécule en surface avec le temps. (Il pourrait aussi s'agir d'une adsorption après un étalement imparfait.)

A pH 4,5 la masse moléculaire est de l'ordre de 16 000. L'action d'un accroissement d'acidité est plus marquée ici que dans le cas de l'oxyhémoglobine où l'on se trouve à ce pH en présence de demi-molécules (35 000).

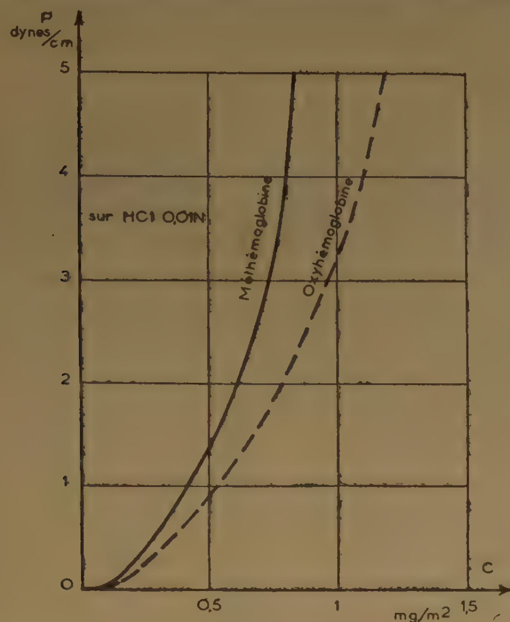


Fig. 4.

A pH 2 la masse moléculaire (10 000) est de même ordre de grandeur que celles de l'oxyhémoglobine et de la globine.

En conclusion, les couches superficielles d'oxyhémoglobine et de méthémoglobine n'étant pas identiques, ce n'est pas un *film de méthémoglobine* que l'on obtient lorsqu'on étale une *solution d'oxyhémoglobine.*

La molécule superficielle de méthémoglobine semble beaucoup plus fragile en surface que celle d'oxyhémoglobine; non seulement elle est plus sensible à l'action du pH ou de la nature du support, mais encore, le fait même de passer en surface semble augmenter son instabilité. Cette aptitude à se « dénaturer » se retrouve en solution où la méthémoglobine est moins stable que l'oxyhémoglobine.

CHAPITRE III

TRANSFORMATIONS DE LA MOLÉCULE PROTÉIQUE

J'ai montré qu'on peut attacher à chaque protéine, dans des conditions bien définies correspondant à son domaine de stabilité, un certain nombre de critères fournis par l'isotherme superficielle, à savoir :

a) forme générale de la courbe;
b) masse moléculaire;
c) aire de la molécule au point de collapse.

Sous l'action de nombreux agents, une protéine peut subir toutes sortes de modifications appelées souvent improprement « dénaturation » (expansion ou déformation de la molécule, modification intramoléculaire, rupture de liaisons, scission).

Les changements de forme de l'isotherme pourront servir à repérer les *transformations* subies par la molécule, soit *avant*, soit *au moment* de l'étalement.

J'ai appliqué cette méthode à l'oxyhémoglobine dans les quelques exemples indiqués ci-dessous.

1° Action sur la molécule superficielle (action du support).

La stabilité de la molécule protéique superficielle dépend non seulement du pH du support, mais aussi de sa concentration et de sa composition.

INFLUENCE DU CHLORURE DE SODIUM [30, 4].

Un support tamponné au voisinage du pH isoélectrique par des tampons phosphates M/45 et contenant 3 % de NaCl (0,5 M environ) diminue notablement, sous pression donnée, la concentration superficielle de l'oxyhémoglobine (fig. 5).

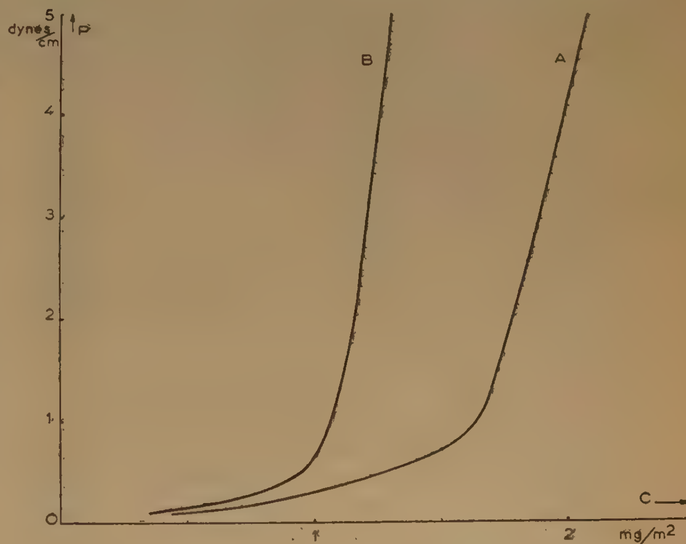


Fig. 5.

Oxyhémoglobine

A — sur tampon phosphates M/45 pH 7
B — sur tampon phosphates M/45 + NaCl M/2 pH 7

Sa masse moléculaire est alors de 35 à 40 000, soit à peu près la moitié de celle de la molécule entière (fig. 6). Des mesures faites à la pression de collapse

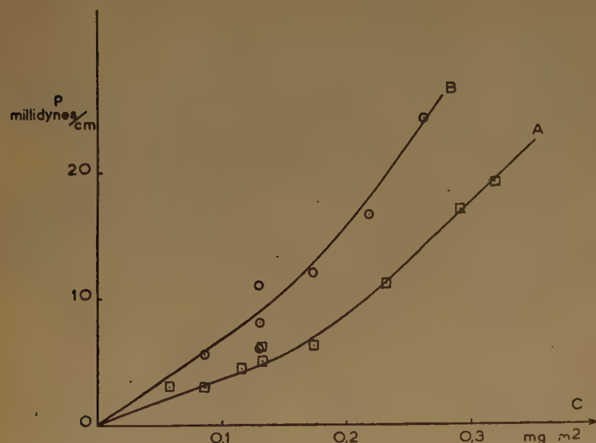


Fig. 6.

Oxyhémoglobine (vers 17° C, pH 7-7,4)
A — (sans NaCl) M ≈ 70 000
B — (avec NaCl) M ≈ 35 000

montrent que, comme lors de la première scission acide entre pH 5 et 4, l'aire de la molécule superficielle (3 100 Å²) est peu différente de celle de la molécule entière, mais que « l'épaisseur moyenne » (14 Å) est devenue moitié. La scission se fait donc aussi par dédoublement de deux palets. Ces résultats sont à rapprocher de ceux d'Imahori (22) (sur support KCl 0,2 M avec l'hémoglobine de cheval); celui-ci n'ayant jamais, semble-t-il, travaillé dans les conditions où en surface la molécule reste entière, les attribuait à une « dénaturation superficielle ».

Il semble que l'addition de quantités plus grandes de NaCl, (4 et 5 %, soit environ 0,7 et 0,85 M en NaCl) ne modifie pas davantage la forme de l'isotherme.

Si l'on étale sur un support de pH voisin de la neutralité de l'oxyhémoglobine dissoute dans une solution de NaCl (0,5 M), soit après quelques heures, soit après quarante huit heures, la valeur de la masse moléculaire est alors de 60 000 environ, ce qui semble indiquer une scission partielle dans la solution. L'action en surface serait donc plus profonde qu'en solution.

Ces résultats sont à rapprocher d'un fait signalé par Dognon et Gougerot (12) : l'oxyhémoglobine pure en solution aqueuse ne mousse pas, mais elle mousse en solution salée.

Gutfreund (19) a signalé plus récemment la possibilité d'une scission progressive des molécules d'hémoglobine dans des solutions 1 M en NaCl.

Influence du sulfate d'ammonium.

Bull (6, 7) pour déterminer les masses moléculaires de protéines ajoutait souvent dans le support du sulfate d'ammonium afin de faciliter leur étalement. $(NH_4)_2SO_4$ diminuant la solubilité des protéines dans l'eau, devrait leur donner les caractères superficiels de protéines peu solubles.

Les isothermes de l'oxyhémoglobine (protéine très soluble dans l'eau étalée sur des supports contenant 5 % de $(NH_4)_2SO_4$ (0,4 M environ), mettent en évidence la diminution de la solubilité de la protéine; la cosurface est très petite quel que soit le pH du support.

En réalité l'action de $(NH_4)_2SO_4$ sur l'oxyhémoglobine est beaucoup plus complexe car dès le pH isoélectrique elle s'accompagne d'une scission de la molécule en deux moitiés, tout à fait analogue à celle produite par NaCl : au voisinage du pH isoélectrique les courbes p — C sont pratiquement identiques; la masse moléculaire sur le support contenant $(NH_4)_2SO_4$ est de 32 000; la concentration superficielle à la pression de collapse (22 dynes/cm) permet le calcul de « l'épaisseur moyenne » (14 Å) et de l'aire de la molécule superficielle (3 100 Å²) (4).

La variation de la masse moléculaire en fonction du pH se trouve profondément modifiée par la présence de ce sel (fig. 7). De pH 7 à 5,4 la molécule est

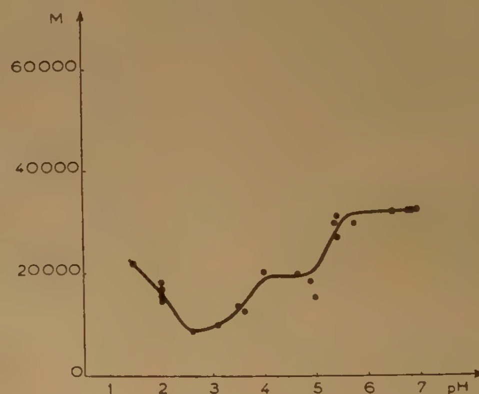


Fig. 7.

Oxyhémoglobine sur supports contenant $(NH_4)_2SO_4$.

scindée en deux moitiés. De pH 5 à 1,5 la masse moléculaire diminue encore mais pas de façon régulière (minimum). A pH 2 il y aurait quatre fragments au lieu des six ou huit possibles. La masse moléculaire est en effet proche de 17 000, « l'épaisseur moyenne » de 12 Å et l'aire moléculaire de 1 700 Å² (résultats à rapprocher de ceux d'Imahori (22) pour l'hémoglobine de cheval sur un support de pH 1,8 contenant $(NH_4)_2SO_4$: $M = 13\,800 \pm 2\,800$; d'après lui la molécule est scindée en quatre).

Ainsi les molécules d'oxyhémoglobine sur un support contenant $(NH_4)_2 SO_4$ tendent à se ramasser mais deviennent aussi plus fragiles.

2° Action sur la molécule native (action en solution).

ACTION DU DIOXANE ([30]).

Le dioxane ajouté en petite quantité à une solution d'oxyhémoglobine (1 %) y provoque des modifications (augmentation du pouvoir moussant et décoloration). Superficiellement ce phénomène se repère par un changement de l'isotherme caractéristique. On peut suivre la cinétique en portant en fonction du temps les aires sous pression donnée d'une série de films étalés, à différents instants de l'évolution de la solution, sur tampon phosphates M/45 pH 7,3.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

J'ai déjà signalé le rôle de supports plus ou moins concentrés en HCl sur la molécule superficielle d'oxyhémoglobine (*). On sait que la liaison hèmes-globine est rompue en solution chlorhydrique suffisamment concentrée ([1, 29, 33]).

Si on laisse de l'oxyhémoglobine pendant une heure dans HCl N/200 et dans HCl N/20, seule cette dernière solution brunit, et seule, étalée, après dilution convenable dans l'eau distillée (on appellera B cette solution), sur tampon phosphates M/45 pH 7,2, elle donne par rapport à un témoin (oxyhémoglobine) une isotherme décalée vers les concentrations plus faibles (fig. 8).

Dans la solution A (oxyhémoglobine dissoute dans HCl N/200 puis diluée au moment de l'étalement dans de l'eau distillée) les molécules conservent même après quarante-huit heures de contact avec HCl une masse moléculaire entière. Or le pH d'une solution d'oxyhémoglobine (environ 4 milliatomes de fer/litre) dans HCl N/200 est compris entre 6 et 7; le pH d'une solution de même concentration en oxyhémoglobine dans HCl N/20 est de l'ordre de 3,5.

Ainsi nos résultats ne sont pas en désaccord avec ceux de GOUGEROT ([16]). Cet auteur a constaté d'une part qu'en solution, dès pH 3,5, la séparation des hèmes et de la globine est immédiate, et d'autre part, qu'en surface, après étalement sur support neutre d'une solution de pH 3,5, la concentration superficielle sous pression donnée se trouve être moitié de celle d'une solution d'oxyhémoglobine de pH 7.

Une première série d'expériences, faites en étalant un témoin et la solution B sur des supports HCl plus ou moins concentrés, semble indiquer qu'une action nette de l'acidité apparaît *en surface* pour des concentrations d'HCl plus faibles qu'*en solution*. La protéine soumise avant étalement au traitement par HCl N/20 peut encore réagir aux variations de pH du support (fig. 8). Mais la rupture de la molécule en solution

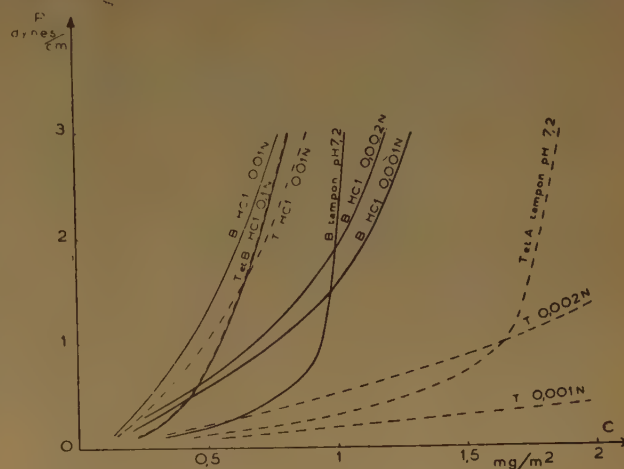


Fig. 8.

T — Oxyhémoglobine (témoin)
A — Oxyhémoglobine restée 1 heure dans HCl N/200
B — Oxyhémoglobine restée 1 heure dans HCl N/20 sur différents supports

serait irréversible car l'oxyhémoglobine, même étalée sur support neutre, garde désormais une aire caractéristique de la molécule rompue.

Les variations de l'acidité du support se font surtout sentir par des changements de forme des tronçons intermédiaires.

Enfin, signalons que les isothermes établies avec la solution restée dans HCl N/20 (solution B) étalée sur un support de pH voisin du pH isoélectrique et sur HCl 0,01 N ressemblent beaucoup à celles de méthémoglobine étalée sur les mêmes supports.

Une deuxième série d'expériences faites avec de l'oxyhémoglobine laissée plus ou moins longtemps (de quelques secondes à quarante-huit heures) en solution dans HCl N/20 vers 5° C avait été entreprise pour voir si la réaction était immédiate ou non.

1° L'aspect des courbes p — C, aux moyennes pressions, après étalement de ces solutions sur support tamponné vers pH 7, est caractéristique de la molécule rompue. Sous 5 dynes/cm la concentration superficielle est assez voisine de 1 mg/m².

Au micromanomètre la masse moléculaire moyenne est sensiblement moitié de celle de l'oxyhémoglobine et indépendante du temps de contact.

La méthode superficielle indiquerait ainsi que la réaction est immédiate.

2° L'examen de ces solutions (pH final 3,5 — 3,6) au spectrophotomètre de Beckman s'est avéré très complexe; le spectre de ces solutions, sensiblement

identique, indique la présence de deux corps au moins dont de la méthémoglobine dénaturée.

On voit ainsi d'après les quelques expériences décrites ici, que la technique superficielle peut parfois être utilisée pour repérer les transformations survenues dans la molécule native et en suivre l'évolution. L'étalement, sur support convenable, pourrait être comparé à *un phénomène de trempe* et permettrait de saisir les états successifs par lesquels passe la protéine en solution.

D'autre part, la molécule superficielle subit aussi des transformations, et ce sous l'influence de mêmes agents (ajoutés dans le support) que la molécule en solution. Mais elle y est généralement encore plus sensible, peut-être parce que lors de son passage en surface la molécule se trouverait plus exposée (*).

CHAPITRE IV

SUR LES CHANGEMENTS DE PROPRIÉTÉS DE LA MOLÉCULE PROTÉIQUE LORS DE L'ÉTALEMENT

La raison de la stabilité des films protéiques n'est pas encore élucidée; elle serait, d'après certains auteurs, le résultat d'une transformation de la protéine soluble en variété insoluble, comparable à la coagulation de l'ovalbumine chauffée, et souvent appelée de ce fait « dénaturation superficielle ». Différentes interprétations (dépliement des chaînes, ouverture de la molécule, apparition des groupes hydrophobes) ont été données pour expliquer cette transformation, peut-être irréversible, et confirmée par certains faits expérimentaux : la fibre d'ovalbumine de Devaux (obtenue par compression du film entre deux barrières) est incapable de se réétaler [11]; la structure de la molécule serait différente dans la protéine native et dans un film prélevé [2]; certains enzymes, certaines hormones, perdent après étalement, tout au moins partiellement, leur activité biologique [8, 9, 25]; la solubilisation du film dans le support, même à la pression de collapse, serait impossible à constater [28].

En fait, la stabilité des films protéiques n'est peut-être pas due à une « dénaturation » mais à la faible probabilité de désorption de la molécule en surface qui nécessiterait pour être immergée une énergie considérable. D'ailleurs les protéines ne sont pas les seules substances solubles capables de former des films stables; c'est aussi le cas des tweens et de certains acides biliaires [34]. D'autre part, il existe aussi des faits en faveur d'une transformation réversible : certains enzymes gardent toute leur activité même après étalement [10, 15, 39]. Pouradier a constaté que des films formés à partir de fractions légères de gélatine devenaient solubles dans le support sous l'effet de la compression; Mitchell a fait des observations assez analogues sur la gliadine [31]. Certaines mesures de Guastalla [18], Bull [7], Pouradier [35], ont montré que pour une protéine peu fragile, la masse moléculaire de la protéine étalée était la même que celle de la protéine en solution. J'ai montré ici qu'il était possible même avec une protéine fragile de retrouver, après étalement, sa masse moléculaire de protéine « native », et que la molécule superficielle conservait parfois, au moins partiellement, les propriétés qu'elle avait en solution.

Le passage de la molécule protéique d'un état natif à un état superficiel n'est pas en contradiction avec ces constatations qui prouveraient seulement que la transformation n'affecte pas des liaisons importantes et ne provoque pas une scission de la molécule, mais correspond plutôt à un remaniement.

Le problème qui reste posé est celui de la réversibilité de la transformation. J'ai essayé de voir :

1) s'il pouvait y avoir solubilisation du film protéique dans le support ;

2) comment se présentait l'adsorption à partir de solutions protéiques.

1° Essai de solubilisation d'une couche superficielle protéique.

Au cours de certaines expériences faites avec des films de gliadine fortement comprimés (au-dessus de la pression de collapse) j'ai constaté la présence d'un film dans le compartiment B où je n'avais pas

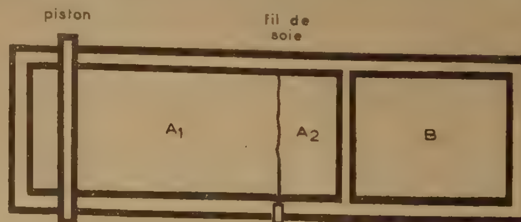


Fig. 9.

déposé de protéine. Un cadre spécial en mica paraffiné a été construit pour ces expériences afin d'éviter au maximum les possibilités de fuite et d'augmenter le taux de compression par réduction de l'espace nuisible (fig. 9). Le montage permet toujours d'étaler

(*) Des expériences actuellement en cours consistent à modifier *sous un film étalé* le pH du support. Il semble d'après ces expériences que ce soit au moment de l'étalement, et non après, que la molécule soit particulièrement sensible au pH du support. Sur le film déjà étalé, seul le tronçon intermédiaire serait modifié, ce qui paraît indiquer que les groupes polaires dans la molécule superficielle restent encore capables de réagir.

la protéine sur une surface libre de film (A_1); puis on soulève un fil de soie servant de barrière supplémentaire (entre A_1 et A_2) et l'on comprime en A_2 le film qu'on vient d'étaler; on laisse retomber le fil de soie, et l'on répète l'opération plusieurs fois de façon à obtenir en A_2 un film de très grande concentration superficielle. Le risque de faire passer de la protéine en solution est ainsi réduit au minimum.

La présence d'un film en B serait due à la désorption du film de A_2, à la diffusion des molécules passées en solution, et à une réadsorption en B. (J'ai cru aussi parfois observer un film en B avec l'oxyhémoglobine.) Ce serait un argument en faveur de la réversibilité de l'éventuelle transformation en surface de la molécule native (molécule native $\rightleftharpoons$ molécule superficielle) et en accord avec certaines expériences sur les enzymes.

2° Adsorption des protéines à la surface de leurs solutions aqueuses.

Les molécules des solutions protéiques viennent s'adsorber en surface et constituer un film d'adsorption.

Bull et Neurath ([32]) pensent que dans la plupart des cas il n'y a pas d'équilibre entre la solution protéique et le film. Néanmoins, j'ai suivi au tensiomètre de Dognon-Abribat en fonction du temps la tension superficielle de solutions protéiques (notamment d'oxyhémoglobine) à différentes concentrations afin de voir si cette adsorption atteignait un équilibre, pour les solutions diluées tout au moins; avec les solutions de l'ordre de 1 g/l il y a sans doute formation de gels superficiels.

La figure 10 représente les résultats d'une série de mesures faites à 20° C avec de l'oxyhémoglobine dissoute soit dans de l'eau tridistillée, soit dans un tampon phosphates M/45 à pH 7. A titre de contrôle les mesures ont été reprises à 5° C (en effet, aux grandes dilutions (0,5 mg/l) le temps nécessaire pour atteindre une valeur à peu près stable de la tension superficielle est très long, et à la température du laboratoire les solutions risquent de s'altérer); elles ont donné des résultats du même ordre de grandeur.

On a représenté les pressions superficielles (c'est-à-dire les abaissements de tension superficielle), mesurées lorsqu'elles paraissent avoir atteint une valeur stable (*), en fonction des logarithmes des concentrations.

Il n'y a pas lieu de faire état de la chute brusque de la pression observée aux très grandes dilutions (0,1 — 0,2 mg/l), portion AB de la courbe. En effet il y avait alors si peu de molécules protéiques présentes qu'une adsorption monomoléculaire sur les parois du récipient pouvait suffire à épuiser presque complètement les solutions.

La portion BC est presque horizontale malgré le domaine étendu de concentrations qui lui correspond (de 0,4 mg/l à 65 mg/l).

Si l'adsorption était réversible, elle devrait être régie par la relation de Gibbs, qui s'écrit sous une forme simplifiée :

$$\delta = \frac{1}{kT} \frac{dp}{d \ lnC}$$

D'après cette relation la densité superficielle δ (nombre de molécules adsorbées par cm²) est proportionnelle à la pente de la tangente à la courbe d'adsorption représentée en coordonnées semi-logarithmiques.

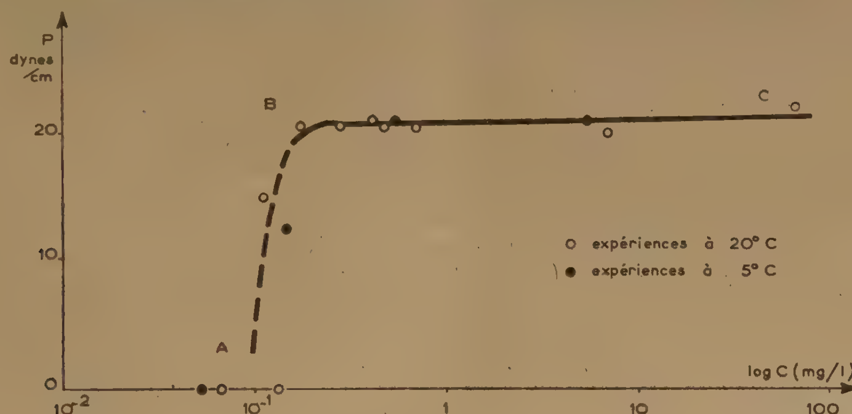


Fig. 10.

Lorsqu'il s'agit de corps adsorbé à petites molécules cette pente permet de déterminer δ avec une bonne précision. Mais ici les molécules occupent beaucoup

(*) Remarquons que les pressions superficielles correspondant à un palier (de l'ordre de 20-21 dynes/cm) ne sont pas éloignées de la pression de collapse (22 dynes/cm) Bull avait déjà fait ce rapprochement dans le cas de l'ovalbumine ([32]).

de place et même si elles sont très serrées leur nombre δ par cm^2 est beaucoup plus petit que pour un corps tensioactif organique dont l'aire moléculaire est de l'ordre de 25 à 40 $Å^2$). Si l'on prend pour l'aire de la molécule d'oxyhémoglobine 3 000 $Å^2 = 3\,000.10^{-16} cm^2$ on a :

$$\frac{dp}{d\ lnC} = kT\delta \approx \frac{400 \cdot 10^{-16}}{3\,000 \cdot 10^{-16}} = 0{,}13$$

ou en passant aux logarithmes vulgaires :

$$\frac{dp}{d \log C} = 0{,}30.$$

Les variations de pression superficielle à attendre ne seraient donc que de 0,30 dynes/cm lorsqu'on dilue la solution 10 fois et de 0,60 dynes/cm lorsqu'on la dilue 100 fois.

Ainsi la courbe qui représenterait une *adsorption réversible* de molécules aussi grosses que celles de l'hémoglobine serait pratiquement horizontale. Les résultats que j'ai obtenus ne sont donc nullement incompatibles avec l'hypothèse d'une adsorption réversible. On ne peut affirmer qu'il s'agisse d'un équilibre, mais on ne peut pas le nier non plus.

Les essais de solubilisation d'un film protéique et les résultats sur l'adsorption ne nous permettent pas de conclure si la transformation d'une protéine en surface est réversible. Il faudrait reprendre ces expériences en utilisant comme matériel expérimental une protéine *stable* et de masse moléculaire *peu élevée* qui puisse faire simultanément l'objet de recherches de types différents et permettrait peut-être de résoudre ce problème.

CONCLUSIONS.

Au cours de cette étude on a montré que :

1° L'oxyhémoglobine en surface a une masse moléculaire voisine de celle de la protéine native, dans des conditions convenables. La molécule sous haute pression aurait une aire comparable à celle de la molécule dans le cristal (à condition de faire quelques hypothèses sur la position des molécules dans le film).

La molécule superficielle d'oxyhémoglobine reste stable (comme en solution) dans un certain intervalle de pH, en dehors duquel elle subit un certain nombre de scissions : la première, entre pH 5 et 4, correspondrait à deux moitiés de molécules, formées par dédoublement en hauteur de la molécule entière; à pH 2 et 1 les fragments seraient uniquement des fragments de globine.

Elle est, en outre, sensible à l'action de différents agents qui peuvent, même au pH isoélectrique, provoquer une scission.

Il n'y a formation directe, lorsqu'on étale de l'oxyhémoglobine sur support neutre, ni de globine ni de méthémoglobine.

2° De façon plus générale, à chaque protéine correspond *une isotherme caractéristique* dont les variations permettent de rendre compte de changements survenus dans la molécule, soit avant, soit au moment de l'étalement.

La molécule superficielle ressemble parfois par ses dimensions et son comportement à la molécule en solution, mais il semble que sous l'influence de certains agents elle puisse se rompre, au moment de l'étalement, plus facilement que la molécule en solution.

L'hypothèse concernant les rapports de la cosurface avec l'encombrement de la molécule superficielle trouverait un appui dans certains faits expérimentaux : la valeur de la cosurface paraît être très petite lorsque la molécule est très peu soluble dans le support liquide.

3° Il est encore impossible de conclure avec certitude à la réversibilité ou à l'irréversibilité de la transformation subie par la molécule protéique lors de son passage à l'état de molécule superficielle. Quoiqu'il en soit cette transformation ne serait peut-être pas aussi profonde que celle envisagée par certains auteurs [2, 33]. Tout d'abord il n'est pas exclu que la molécule superficielle conserve une certaine réactivité, mais des expériences systématiques, où l'on change directement sous le film, le pH et la composition du support, restent à faire. D'après KAPLAN et FRASER [26] toutes les liaisons de la molécule n'ont pas été rompues lors de l'étalement puisque les molécules d'un film d'ovalbumine sont encore capables de se dérouler sous l'action des ultraviolets. D'autre part les expériences exposées ici ont montré que la molécule superficielle n'avait pas perdu toute ressemblance avec la molécule native. KAPLAN et FRASER [26], à la suite d'observations sur des films soit de protéine « native », soit de protéine « dénaturée » avant étalement, ont été amenés à penser que les molécules protéiques sont relativement moins déformées à une interface que celles traitées par des agents « dénaturants ».

Il sera sans doute intéressant, du fait de l'existence possible in vivo de films protéiques contrôlant aux interfaces certaines réactions physiques et chimiques [20, 40] d'étudier ultérieurement les couches superficielles protéiques, non plus comme celles envisagées ici, *à une interface eau-air*, cas très particulier des couches interfaciales qui ne se présente que très

rarement in vivo, mais à *une interface eau-huile* où les conditions se rapprocheraient déjà plus de celles de l'organisme (*).

(*) Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, avec l'aide matérielle du Centre National de la Recherche Scientifique.

Je tiens à remercier tout particulièrement :

M. le Professeur E. BAUER qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire;

M. le Professeur R. WURMSER qui m'a permis d'utiliser les ressources de son laboratoire;

et enfin M. J. GUASTALLA, Maître de Recherches, qui m'a initiée à la Physique des surfaces, et dont les précieux conseils m'ont guidée au cours de ce travail.

Je prie tous ceux qui ont facilité ces recherches, et en particulier Mme H. COLSON-GUASTALLA, de trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

BIBLIOGRAPHIE

(1) N. L. ANSON et A. E. MIRSKY. — *J. Gen. Physiol.*, 1930, 13, 469.
(2) W. T. ASTBURY, F. O. BELL, E. GORTER et J. VAN ORMONDT. — *Nature*, 1938, 142, 33.
(3) G. H. BEAVEN et E. R. HOLIDAY. — *Ad. Prot. Chem.*, 1952, 7, 319.
(4) N. BENHAMOU. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, 238, 1316.
(5) R. BOURILLON. — *Bull. Soc. Chim. Bio.*, 1952, 34, 734.
(6) H. B. BULL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 67, 4.
(7) H. B. BULL. — *J. Biol. Chem.*, 1950, 185, 27.
(8) B. F. CHOW, H. B. VAN DYKE, R. O. GREEP, A. ROTHEN et T. SHLEDOWSKY. — *J. Biol. Chem.*, 1941, 140, XXVI.
(9) J. F. DANIELLI, M. DANIELLI et J. R. MARRACK. — *Brit. J. Exper. Path.*, 1938, 19, 393.
(10) G. A. DEBORIN. — *Doklady Akad. Nauk., SSSR*, 1951, 77, 309.
(11) H. DEVAUX. — *C. R. Ac. Sc.*, 1935, 201, 109.
(12) A. DOGNON et L. GOUGEROT. — *C. R. Soc. Biol.*, 1948, 142, 1490.
(13) R. M. FERRY et A. A. GREEN. — *J. Biol. Chem.*, 1929, 81, 175.
(14) P. GEORGE et G. HANANIA. — *Biochem. J.*, 1953, 55, 236.
(15) E. GORTER. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1936, 155, 706.
(16) L. GOUGEROT. — *Thèse*, Paris, 1947.
(17) N. GRALEN. — *Biochem. J.*, 1939, 33, 1907.
(18) J. GUASTALLA. — *Thèse, Mem. serv. chim. de l'Etat*, 1947, 33, 265.
(19) H. GUTFREUND. — *Haemoglobin*. London, Butterworth, 1949, p. 197.
(20) T. HAYASHI. — *American Naturalist*, 1953, 87, 209.
(21) A. H. HUGHES. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A 155, 710.
(22) K. IMAHORI. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1952, 25, 121.
(23) J. H. P. JONXIS. — *Biochem. J.*, 1939, 33, 1743.
(24) E. M. JOPE. — *Haemoglobin*, London, Butterworth, 1949, p. 205.
(25) J. G. KAPLAN. — *J. Colloid Sc.*, 1952, 7, 382.
(26) J. G. KAPLAN et M. S. FRASER. — *J. Biol. Chem.*, 1954, 210, 57.
(27) P. KISTLER, A. BURY, H. NITSCHMANN. — *Helv. Chim. Acta*, 1953, 36, 1058.
(28) I. LANGMUIR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, 39, 1848.
(29) U. S. LEWIS. — *J. Biol. Chem.*, 1954, 206, 109.
(30) J. MICHEL et N. BENHAMOU. — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, 228. 1577.
(31) J. S. MITCHELL. — *Trans. Far. Soc.*, 1937, 33, 1129.
(32) H. NEURATH et H. B. BULL. — *Chem. Revs.*, 1938, 23, 391.
(33) H. NEURATH, P. GREENSTEIN, F. W. PUTNAM et G. O. ERICKSON. — *Chem. Revs.*, 1944, 34, 57.
(34) E. OTERO AENLLE. — *Mem. des Serv. Chim. de l'Etat.*, 1953, 38, 139.
(35) J. POURADIER. — *Thèse*, Paris, 1948.
(36) J. ROCHE. A. ROCHE, I. R. ADAIR et M. E. ADAIR. — *Biochem. J.*, 1932, 26, 1811.
(37) J. ROCHE et R. COMBETTE. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1937, 19, 627.
(38) J. ROCHE et M. S. CHOUAIECH. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* 1940, 22, 263.
(39) V. S. SCHAEFER et I. LANGMUIR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1351.
(40) H. SOBOTKA. — *Medical Physics*, 1950, 2, 550.
(41) T. SVEDBERG et R. FAHRAEUS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, 48, 430.

ÉTUDE TENSIOMÉTRIQUE ET COLORIMÉTRIQUE D'UNE SÉRIE HOMOLOGUE DE SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRES

I. — Étalement et adsorption ; application de l'équation de Gibbs (*),

par Hermann A. ZUTRAUEN

[*Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Paris.*]

Manuscrit reçu le 20/6/55

SOMMAIRE

J'ai comparé, à l'aide de l'équation de Gibbs, les couches d'étalement avec les couches d'adsorption en milieu aqueux de quatre sels d'ammonium quaternaires tensio-actifs. La relation de Gibbs s'applique sous une forme simple aux résultats obtenus sur un corps à chaîne relativement courte, tandis que pour les substances à chaîne plus longue il faut admettre une hydrolyse superficielle qui peut être partielle ou totale. Cette hypothèse est aussi appuyée par l'apparition d'un maximum sur la courbe d'adsorption d'un corps pour lequel on est conduit à admettre une hydrolyse superficielle partielle. L'hydrolyse est rétrogradée par la présence d'un excès d'électrolyte minéral. Parmi les corps étudiés, ceux qui ont la chaîne la plus longue paraissent s'associer en doublets qui sont adsorbables à la surface seulement en présence d'un grand excès de sel. Dans ces conditions il y a aussi formation de pré-micelles.

INTRODUCTION.

Le but de ce travail est l'étude des conditions de l'adsorption d'un corps tensio-actif (électrolyte fort) à la surface de ses solutions aqueuses.

On sait que les ions laurylsulfate par exemple s'adsorbent à la surface de leurs solutions [2, 3, 16]; mais par ailleurs les ions laurate, dont la chaîne a la même longueur, ne paraissent pas s'adsorber s'ils sont en présence de molécules d'acide laurique non dissociées [12]. Il semblerait donc que, lorsqu'il y a compétition entre l'ion et la molécule, c'est cette dernière qui s'adsorberait de préférence.

Les travaux respectifs de Pethica [16] et de Cockbain [3], bien qu'ils soient relatifs à un même corps (**), aboutissent à des résultats contradictoires. Cockbain a montré que la couche interfaciale décane-solution aqueuse de laurylsulfate de sodium (NaLS) est constituée par les deux ions Na^+ et LS^-, alors que Pethica a trouvé que, dans certaines conditions, à la surface de la solution (interface air-solution) l'ion Na^+ est remplacé par l'ion H^+, comme s'il s'agissait d'une « hydrolyse superficielle ».

Certains auteurs ayant eu des difficultés dans l'étude des tensions superficielles du NaLS [liées peut-être à l'hydrolyse de ce corps en alcool laurique [1]], j'ai préféré étudier dans le présent travail des sels d'ammonium quaternaires du type :



$$[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3]\ X^-$$

où X est le chlore ou le brome et où n est égal à 12, 14, 16 et 18. Ces corps ne se décomposent pas en solution aqueuse. Des différences de comportement constatées dès le début de cette étude entre deux des corps de la série m'ont incité à étudier systématiquement les quatre substances indiquées ci-dessus.

Pour tous les corps donnés j'ai examiné les conditions d'application de l'équation de Gibbs en comparant des mesures de tension superficielle de solutions aux mesures des pressions superficielles des couches d'étalement.

APPAREILS ET TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE.

a) Adsorption.

Au cours de ce travail, les pressions des couches d'adsorption ont été déterminées par des mesures de tension superficielle au tensiomètre de Dognon-Abribat [7] à lame parfaitement mouillable.

Comme les agents cationiques démouillent la lame de platine généralement utilisée pour les solutions aqueuses et les liquides purs, on l'a remplacée par une

(*) Ce travail a été effectué grâce à l'aide matérielle d'une bourse du Gouvernement Français, obtenue par l'intermédiaire de l'Institute of International Education, New-York.

(**) Le laurysulfate de sodium, entièrement dissocié en solution.

lame de mica grossièrement dépolie au papier de verre (les stries doivent être perpendiculaires à la surface de l'eau) ([14]). Cette lame est étalonnée à l'aide de l'eau qui sert de liquide de référence. Dans ces conditions, la précision de l'appareil est de 0,10 dyne/cm.

Le tensiomètre était placé dans une étuve biologique à thermostat réglé à 24° ± 1.

Les solutions de détergent sont préparées par dilution d'une solution mère. Les mesures sont effectuées dans des cristallisoirs après nettoyage superficiel qui consiste à balayer la surface avec un jet d'air comprimé, filtré sur du coton, et à éliminer la couche superficielle en l'aspirant à l'aide d'un tube étiré, relié à une trompe à vide. Par cette technique on enlève, en même temps que les impuretés, une couche d'adsorption du détergent, et il est nécessaire d'attendre qu'elle se reforme ; cela peut durer quelques minutes ou plusieurs heures, selon la concentration. L'appareil DOGNON-ABRIBAT permet de suivre la tension superficielle en fonction du temps. On a donc la certitude des valeurs d'équilibre. On remarque parfois que la tension superficielle ne se stabilise pas, ce qui suggère la présence d'une impureté.

En général, je couvre les récipients après le nettoyage superficiel et je mesure les tensions superficielles environ 12 h après, pour être sûr d'avoir obtenu l'équilibre. Le contact avec la lame dérange légèrement l'équilibre qui doit être rétabli au bout d'une demi-heure au plus.

Le nettoyage superficiel est facilité par la présence, à la surface, d'un cadre rectangulaire de mica paraffiné.

Il est utile de signaler que je me suis servi aussi de l'air comprimé filtré pour faire tomber la mousse qui se forme lors de la préparation des solutions. Cette mousse paraît accumuler une partie du corps dissous, ce qui peut entraîner des erreurs sur la concentration des solutions, si elles sont très diluées (pour C_{18} et C_{16} par exemple). On pourrait imputer à l'existence de cette mousse la mauvaise reproductibilité de certains résultats (Voir fig. 4, courbe A; fig. 5, courbe D).

b) Étalement.

Pour étudier les films étalés, je me suis servi du manomètre superficiel à suspension pendulaire de J. GUASTALLA ([8]).

Le manomètre est placé dans une cage. L'air dans cette cage est maintenu à température constante à l'aide d'un thermomètre à contact relié à des lampes électriques qui assurent le chauffage ([18]). En chauffant l'eau à la température de 25° C avant de commencer à travailler, on réussit à maintenir cette température constante à un degré près, pendant une série d'expériences. De cette manière les étalements ont été faits pratiquement à la même température que les mesures de tension superficielle.

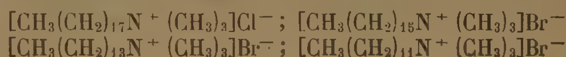
Les étalements sont faits à partir de solutions dans le chloroforme deux fois distillé, à l'aide d'une micropipette. Pour les couches solubles, les isothermes d'étalement sont établies point par point, en suivant la pression superficielle en fonction du temps et en extrapolant au temps zéro. Cette méthode a été préconisée par L. SARAGA ([19]) qui a montré qu'une représentation graphique log $p - \sqrt{t}$ donne une droite et qui a justifié cette technique d'extrapolation par des considérations théoriques.

La surface se nettoie par la méthode décrite ci-dessus. Pour toutes les expériences je me suis servi d'eau trois fois distillée; les supports salins sont purifiés par moussage.

Le corps en C_{18} m'a été fourni par M. J. T. DAVIES (*) et les autres cationiques à l'état très pur par M. BOLLE (*).

RÉSULTATS

J'ai étudié quatre sels d'ammonium quaternaires :


$[CH_3(CH_2)_{17}N^+(CH_3)_3]Cl^-$; $[CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3]Br^-$
$[CH_3(CH_2)_{13}N^+(CH_3)_3]Br^-$; $[CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)_3]Br^-$

que j'appelle respectivement C_{18}, C_{16}, C_{14}, C_{12}. A une température donnée, j'ai établi, d'une part, des courbes d'adsorption pour tous ces corps (fig. 3-6), d'autre part, des isothermes (fig. 1-2) pour ceux dont les couches d'étalement sont suffisamment stables.

En général, la reproductibilité des mesures d'adsorption s'améliore lorsque la solubilité des cationiques augmente (fig. 3-6). De plus, la dispersion des points expérimentaux peut être attribuée à quelques autres facteurs :

1) La concentration de la solution peut être diminuée lors de la formation de mousse, que je n'ai pas toujours réussi à faire tomber (voir ci-dessus). On aurait alors une pression superficielle trop faible.

2) Par contre, si la lame se démouille, on mesurerait des pressions superficielles trop fortes.

3) Lorsque la concentration d'une solution en KCl est élevée, le sel tend à recouvrir la lame, qui s'alourdit. Dans ces circonstances les pressions observées seraient trop faibles.

4) Dans le cas de solutions très diluées, des traces d'impuretés qu'on n'a pas pu éliminer ou qu'on a introduites lors des manipulations peuvent augmenter la pression superficielle.

(*) Je remercie vivement MM. DAVIES et BOLLE pour les substances qu'ils ont eu l'amabilité de mettre à ma disposition.

Quant aux étalements, les mesures sont moins difficiles et leur reproductibilité est assez bonne. Mme Ter MINASSIAN-SARAGA [18] a montré que certaines isothermes de couches d'étalement représentées en coordonnées logarithmiques donnent des droites dont l'équation est :

$$\text{(1)} \qquad \log p = \mathrm{A} \log \sigma + \log \mathrm{K}$$

où p est la pression superficielle (tension superficielle du solvant moins tension superficielle de la solution), σ est l'aire par ion quaternaire à longue chaîne et A et K sont des constantes qu'on évalue graphiquement.

L'équation (1) peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\text{(2)} \qquad p = \mathrm{K}\sigma^{\mathrm{A}} \quad \text{ou} \quad \sigma = \left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{K}}\right)^{1/\mathrm{A}}$$

INTÉGRATION DE L'ÉQUATION DE GIBBS.

Pour comparer les couches d'adsorption avec les couches d'étalement, on se sert de l'équation de Gibbs.

Gibbs a été conduit à la loi qui porte son nom par un raisonnement thermodynamique. Soient δ l'excès à la surface en molécules/cm², a l'activité du soluté, k la constante de Boltzmann, T la température absolue, l'équation de Gibbs s'écrit alors :

$$\text{(3)} \qquad \delta = -\frac{d\gamma}{d\mu} = -\frac{1}{k\mathrm{T}} \frac{d\gamma}{dlna}$$

où $\mu = \text{constante} + k\mathrm{T}\ ln\ a$.

GUGGENHEIM [9] a admis que la tensioactivité d'un électrolyte fort AB est le résultat de l'adsorption des deux espèces d'ions qui le constituent. L'équation (3) s'écrirait alors :

$$\text{(4)} \qquad \frac{dp}{k\mathrm{T}} = \delta_{\mathrm{A}^+}\ dln\, c_{\mathrm{A}^+} + \delta_{\mathrm{B}^-}\ dln\, c_{\mathrm{B}^-} + \cdots$$

où c représente la concentration molaire en solution et A^+ et B^- sont les ions positifs et négatifs du détergent.

La couche superficielle et la solution doivent être électriquement neutres, c'est-à-dire : $\delta_+ = \delta_-$ et $c_+ = c_-$ où δ et c représentent les excès et les concentrations de tous les ions respectivement positifs et négatifs.

En présence d'un excès d'électrolyte fort en solution (KCl dans cette étude), c_{B^-} dans (4) est très grand et reste pratiquement constant lorsqu'on fait varier la concentration du détergent. Donc, l'incrément $dln\ c_{\mathrm{B}^-}$ tend vers zéro et l'équation (4) devient :

$$\text{(5)} \qquad \frac{dp}{k\mathrm{T}} = \delta_{\mathrm{A}^+}\ dlnc_{\mathrm{A}^+}$$

Dans le cas où le solvant est l'eau pure, c_{A^+} sera égal à c_{B^-}. Si on admet aussi que $\delta_{\mathrm{A}^+} = \delta_{\mathrm{B}^-}$, l'équation (4) s'écrira :

$$\text{(6)} \qquad \frac{dp}{k\mathrm{T}} = 2\delta_{\mathrm{A}^+}\ dlnc_{\mathrm{A}^+}.$$

Pour intégrer les équations (5) et (6), on se sert de la relation (2) où $\sigma_{\mathrm{A}^+} = \frac{1}{\delta_{\mathrm{A}^+}}$. L'équation (5) donne :

$$\text{(7)} \qquad \int_{c(p_0)}^{c(p)} k\mathrm{T}\ dlnc_{\mathrm{A}^+} = \int_{p_0}^{p} \sigma_{\mathrm{A}^+}\ dp = \frac{1}{\mathrm{K}^{1/\mathrm{A}}} \int_{p_0}^{p} p^{1/\mathrm{A}} dp$$

On obtient finalement :

$$\text{(8)} \qquad k\mathrm{T}ln \frac{c_{\mathrm{A}^+}}{c_{0\mathrm{A}^+}} = \frac{1}{\mathrm{K}^{1/\mathrm{A}}} \cdot \frac{1}{\frac{\mathrm{A}+1}{\mathrm{A}}} \left[p^{\frac{\mathrm{A}+1}{\mathrm{A}}} - p_0^{\frac{\mathrm{A}+1}{\mathrm{A}}} \right]$$

Dans le cas qui correspond à l'absence de sel [équation (6)], le premier terme de (8) doit être affecté d'un facteur 2.

Dans ce qui suit j'appelle *cas* 1, le cas des solutions où le KCl est en excès, et *cas* 2, celui des solutions dans l'eau sans sel.

L'équation de Gibbs intégrée donne la variation de la concentration du détergent avec la pression superficielle, c'est-à-dire la courbe d'adsorption calculée. La limite inférieure $c(p_0)$ dans (7) et (8) sera évaluée en choisissant un point arbitraire $(p_0\ ,\ c_0)$ sur la courbe expérimentale $p - \log\ c$ correspondante. La comparaison des courbes d'adsorption calculées et mesurées permet de conclure à la validité de l'équation de Gibbs.

INTERPRÉTATION ET DISCUSSION.

La vérification de l'équation de Gibbs par la méthode développée au paragraphe précédent nécessite quelques hypothèses et quelques approximations :

1) Pour intégrer l'équation de Gibbs relative à la courbe d'adsorption, je me suis servi de la relation $p(\sigma)$ pour la couche d'étalement, en admettant avec LANGMUIR [13] l'identité de ces deux sortes de couches.

2) Certains corps n'ont pu être étalés que sur KCl 4M ou 1M ; je me suis pourtant servi de la relation $p(\sigma)$, établie dans ces conditions, pour calculer les courbes d'adsorption des solutions moins concentrées

en KCl. La figure 1 montre que, dans le domaine des concentrations élevées envisagées, les isothermes d'un corps donné (C_{18}) ne sont que faiblement modi-

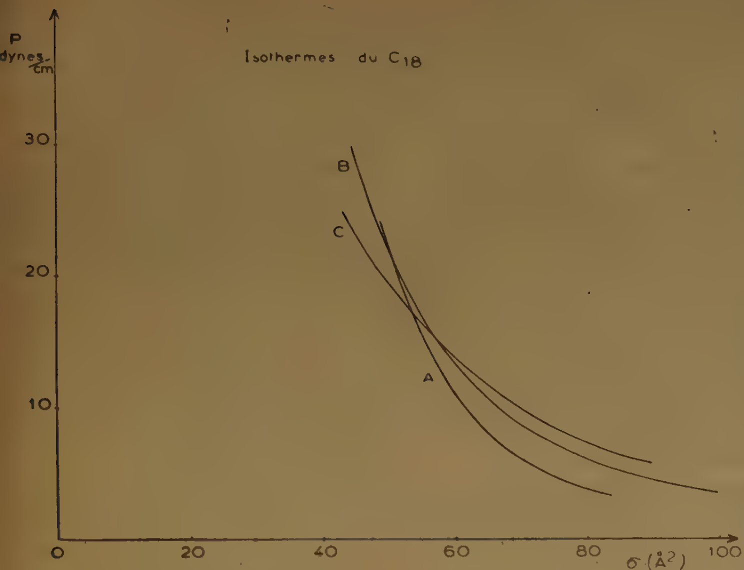


Fig. 1. — Isothermes du C_{18} à 24° ± 1 sur des solutions de KCl à diverses concentrations : A. 1M; B. M/10; C. M/100.

fiées par la teneur en KCl du support (*). L'approximation 2) ne paraît donc pas trop grossière.

3) Enfin, j'ai négligé la contribution de la variation du coefficient d'activité. L'erreur ainsi introduite ne dépasse pas l'erreur expérimentale, même pour les solutions les plus concentrées.

Les courbes d'adsorption dans leur ensemble, et en particulier le début du palier (C.C.M.), sont fortement décalées vers les faibles concentrations en présence de KCl. L'influence du sel est d'autant plus prononcée que le nombre de carbones de la chaîne est élevé. Par exemple, la C.C.M. du C_{18} est diminuée dans le rapport 100 : 1 lorsqu'on passe d'une solution dans l'eau à une solution dans KCl 1M.

Les courbes d'adsorption calculées et expérimentales du C_{12} sont représentées sur la figure 3. Ce corps, à chaîne relativement courte, a été étudié par étalement sur KCl 4M (fig. 2), et la relation p (σ) a été ainsi établie. Les courbes d'adsorption calculées pour les cas 1 et 2 ont été comparées respectivement aux courbes expérimentales correspondantes. L'accord est très satisfaisant pour ces deux exemples.

La courbe d'adsorption en solution de KCl 0,1M (fig. 3, B) se rapproche du cas 1. Par contre, on peut assimiler la courbe relative à KCl 0,01 M au cas 2 (solution dans l'eau sans sel). Pour interpréter ces faits on se rappellera que le corps C_{12} est assez soluble (la C.C.M. se trouve aux environs de 10^{-2}M) et que dans ce cas la concentration de KCl (0,01 M) est du même ordre de grandeur que celle du cationique.

La figure 4 représente les courbes d'adsorption expérimentales et calculées du C_{14}. Ce corps, encore trop soluble, n'a pu être étudié par étalement que sur un support de KCl 4M. La relation p (σ) ainsi trouvée a servi à l'intégration de l'équation de Gibbs soit pour le cas 1, soit pour le cas 2.

Lorsque le solvant est l'eau sans sel, la courbe d'adsorption expérimentale présente un maximum au voisinage de la C.C.M. De plus, l'adsorption du C_{14} dans ces conditions correspond (comme il est aisé de voir sur la figure 4) à un cas intermédiaire entre 1 et 2. Enfin, lorsque l'excès de KCl est grand (1M) on retrouve le cas 1 théorique.

Plusieurs auteurs ([2, 4, 15, 17]) ont montré que les maxima sur les courbes d'adsorption peuvent être dus à la présence d'impuretés (*) mais qu'ils peuvent apparaître même si les corps sont extrêmement purs. Par exemple, Cook et Talbot ([4]) ont montré que les solutions de NaLS présentent à la surface une quantité importante d'acide laurylsulfonique qui jouerait le

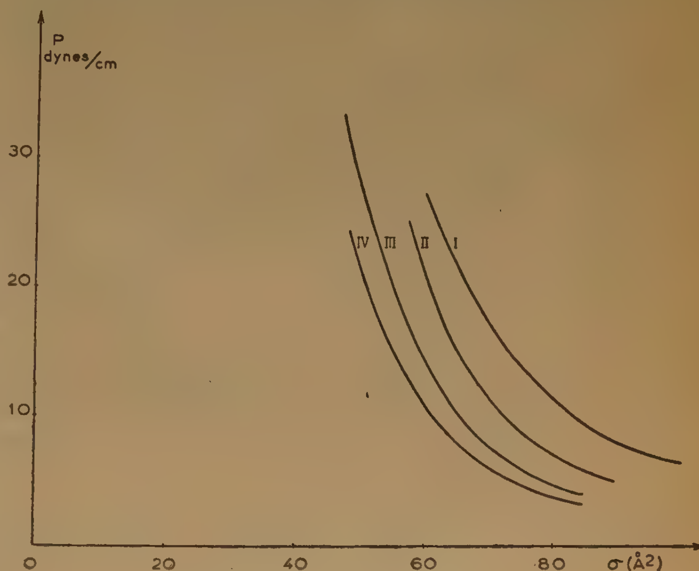


Fig. 2. — Isothermes à 24° ± 1.
I. C_{12} sur KCl 4M.
II. C_{14} sur KCl 4M.
III. C_{16} sur KCl 1M.
IV. C_{18} sur KCl 1M.

rôle d'une impureté. Ils ont supposé que cet acide pourrait être le produit d'une « hydrolyse

(*) Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Davies (5).

(*) Dans le présent travail, le maximum n'existe que sur la courbe d'adsorption du C_{14}. Les garanties de pureté de ce corps sont les mêmes que pour les autres substances.

superficielle ». Cette hypothèse est appuyée par les résultats des mesures d'adsorption de sulfate d'aérosol SE marqué, faites par JUDSON et al. ([10]). Ces auteurs ont montré qu'au-dessous de la C.C.M. l'adsorption du gegenion $SO_4^=$ est très faible.

J'ai adopté l'hypothèse de « l'hydrolyse superficielle » partielle afin d'expliquer la présence du maximum sur la courbe B (fig. 4) (*). La couche superficielle serait constitué alors par un mélange d'espèces chimiques différentes. De plus, j'ai calculé

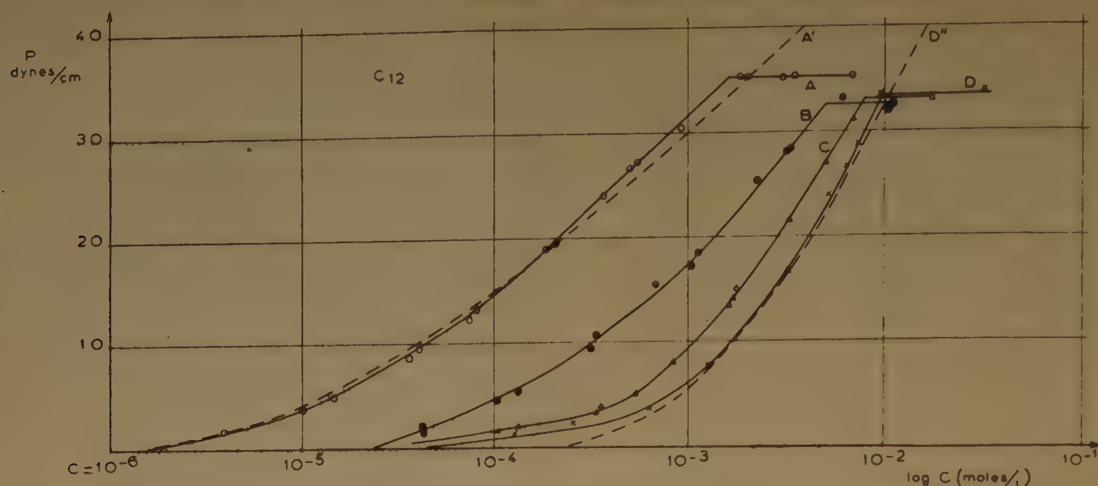


Fig. 3. — Adsorption du C_{12} à 24° + 1.
A. Dans KCl 1M; B. Dans KCl M/10; C. Dans KCl M/100; D. Dans l'eau.
Les courbes pointillées sont calculées à l'aide de l'équation de Gibbs sous la forme (5) quand elles portent l'indice (') et sous la forme (6). quand elles portent l'indice (").

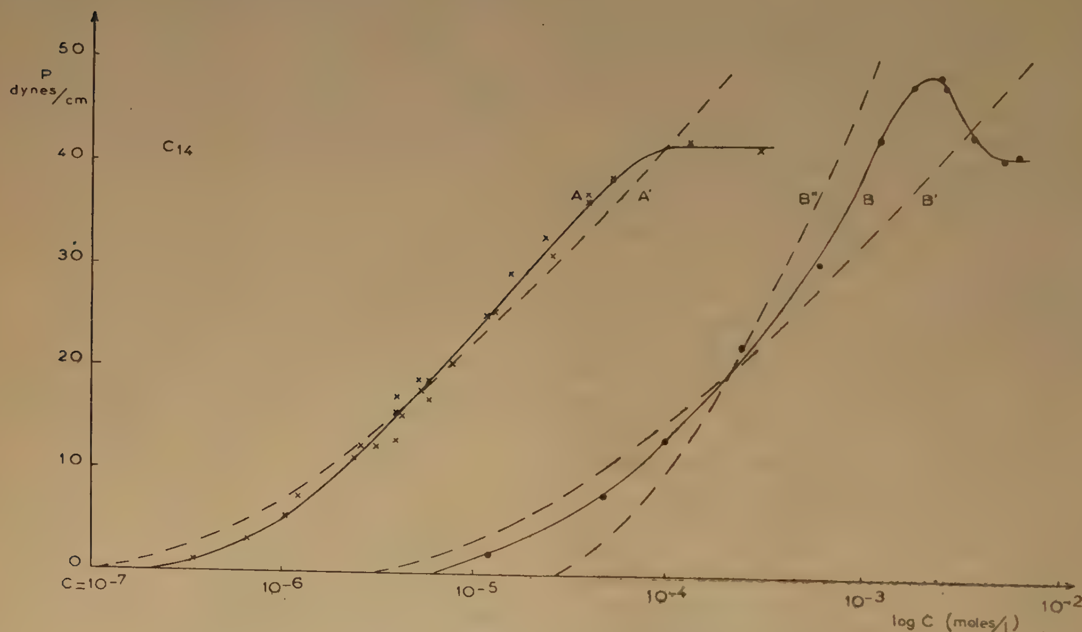


Fig. 4. — Adsorption du C_{14} à 24° ± 1.
A. Dans KCl 1M; B. Dans l'eau.
Les courbes pointillées ont été calculées à partir de l'isotherme II (fig. 2.).
(Pour la signification des indices voir la figure 3.)

(*) On pourrait également supposer que le gegenion est remplacé non plus par l'ion OH^- mais par un ion HCO_3^- en solution provenant du CO_2 de l'atmosphère. Dans ce cas le raisonnement serait le même que celui fait pour l'adsorption de l'ion OH^-.

la courbe d'adsorption en tenant compte de l'hypothèse ci-dessus. Dans le cas présent, j'ai supposé que les ions Cl^- ou Br^- sont remplacés à la surface par les ions OH^-. Dans ces conditions l'équation (4) prendrait la forme :

$$(9) \quad \frac{dp}{kT} = \delta_{A+}\, dlnc_{A+} + \delta_{B-}\, dlnc_{B-} + \delta_{OH-}\, dlnc_{OH-}$$

où du fait de l'hydrolyse $\delta_{B-} \ll \delta_{A+}$

Comme c_{OH-} est pratiquement constant, $dln\ c_{OH^-}$ tend vers zéro. L'équation de Gibbs prend un facteur compris entre 1 et 2, c'est-à-dire qu'elle a une forme intermédiaire entre celles qui correspondent aux équations (5) et (6) intégrées. C'est bien ce que j'ai obtenu pour le C_{14} dans l'eau sans sel (fig. 4, courbe B).

Lorsque le sel minéral est en excès, le remplacement des gegenions par les ions OH^- est moins important. « L'hydrolyse superficielle » est diminuée ou supprimée. On s'attendrait dans ces conditions à la disparition du maximum sur la courbe d'adsorption dont l'allure deviendrait celle du cas 1. C'est effectivement ce qu'on trouve pour le C_{14} en solution dans KCl 1M (fig. 4, courbe A). Cette idée est aussi appuyée par les résultats de JUDSON et al. [10] qui ont montré pour le cas du chlorure de cétyl-pyridinium dans des solutions de $Na_2\ SO_4$ que l'ion $SO_4^=$ s'adsorbe plus fortement quand la concentration de l'électrolyte minéral est augmentée.

L'idée de « l'hydrolyse superficielle » permet donc d'interpréter simultanément le maximum sur la courbe d'adsorption du C_{14} dans l'eau pure, l'allure de cette courbe et le changement d'allure provoqué par la présence du sel.

Rappelons que la notion d'« hydrolyse superficielle » est différente de celle d'hydrolyse au sein d'une solution. Il est d'ailleurs difficile de conclure quant à l'état du produit de l'hydrolyse, c'est-à-dire de savoir s'il faut le considérer comme dissocié ou non. Le fait, qu'en présence d'un excès de KCl l'ion OH^- est à son tour remplacé par le gegenion, doit être envisagé comme la conséquence d'une adsorption préférentielle qui dépend de la concentration du sel en solution. Toutefois ce phénomène ne pourrait pas correspondre à un équilibre en solution entre les ions et le produit de l'hydrolyse dans le sens habituel.

Je rappelle enfin qu'aucun des corps étudiés dans le présent travail ne s'hydrolyse en solution.

Les comportements des corps en C_{16} et C_{18} sont très semblables. Le corps en C_{18}, moins soluble, permet l'étalement à la surface du KCl 1M, M/10 et M/100. La relation $p(\sigma)$ correspondant au support KCl M/100 m'a aussi servi pour interpréter les résultats des mesures d'adsorption dans l'eau pure. Je n'ai pu établir l'isotherme du C_{16} que sur KCl 1M.

La solubilité des corps C_{16} et C_{18} dans le KCl 0,01M étant très faible (fig. 5, 6), le sel minéral est en excès, et la courbe d'adsorption calculée pour ce système, qui correspond au cas 1, est vérifiée par mes résultats (fig. 6, courbe C). DAVIES [6] est arrivé aux mêmes conclusions pour le C_{16} à l'interface HCl 0,01 M - éther de pétrole.

En l'absence de sel, c'est l'équation (5) qui s'applique. Ce résultat n'est pas en accord avec la théorie, valable pour le C_{12}, et peut être expliqué par une « hydrolyse superficielle » complète, c'est-à-dire que les gegenions seront remplacés totalement à la surface par des ions OH^-. Dans ces conditions $\delta_{B-} \simeq 0$ et $dlnc_{OH-} \simeq 0$, et l'équation (9), se réduit à l'équation (5).

Lorsque la concentration du KCl est très élevée (1M, M/10) la théorie telle qu'elle a été utilisée jusqu'ici ne rend pas compte de mes résultats expérimentaux. La courbe d'adsorption calculée qui rend compte des résultats expérimentaux est celle qu'on obtient par intégration de l'équation (6) plutôt qu'à partir de l'équation (5).

Dans ce cas, on peut remarquer une autre particularité : les courbes d'adsorption (fig. 5, 6, A) s'écartent des courbes théoriques (A″) aux environs de 25 dynes. On peut supposer qu'à ce point, avant l'apparition des micelles, on trouverait en solution des associations moléculaires ou des pré-micelles. Ce phénomène paraît vraisemblable si on tient compte du fait que la présence de sel diminue les forces de répulsion entre les groupe polaires et facilite l'aggrégation.

Si on suppose, par exemple, que les cations à longue chaîne s'associent en doublets à toutes les concentrations en présence d'un grand excès de KCl, on pourra expliquer la validité de l'équation (6) lors du calcul des courbes d'adsorption à partir des isothermes d'étalement. La formation des doublets serait alors représentée par la réaction réversible:



$$(10) \qquad 2A^+ \rightleftharpoons A_2^{++}.$$

Si on admet que les deux espèces A^+ et A_2^{++} sont adsorbables à la surface, on aura l'expression générale:

$$(11) \quad \frac{dp}{kT} = \delta_{A_2++}\, dlnc_{A_2++} + \delta_{A+}\, dlnc_{A+} + \delta_{B-}\, dlnc_{B-} + \delta_{OH-}\, dlnc_{OH-}.$$

D'après la loi d'action de masses, la concentration des doublets doit être proportionnelle au carré de la concentration des molécules simples; autrement dit, on peut remplacer dans (11) c_{A_2++} par c_{A+}^2. De plus, on sait que $\delta_{A_2^{++}} = \frac{1}{2}\,\delta_{A+}$ et que le troisième et le quatrième terme de (11) sont égaux à zéro dans les conditions considérées. Ainsi on arrive à l'équation (6) qui s'applique aux résultats expérimentaux (fig. 5, 6, A).

Par contre, si on admet l'existence des doublets à la surface et en solution en l'absence de sel ainsi qu'une hydrolyse superficielle complète, le troisième

et le quatrième terme de (11) seront aussi égaux à zéro, et on retrouvera l'équation (6) qui ne vérifie pas les résultats expérimentaux (fig. 5, 6 D), obtenus dans l'eau pure.

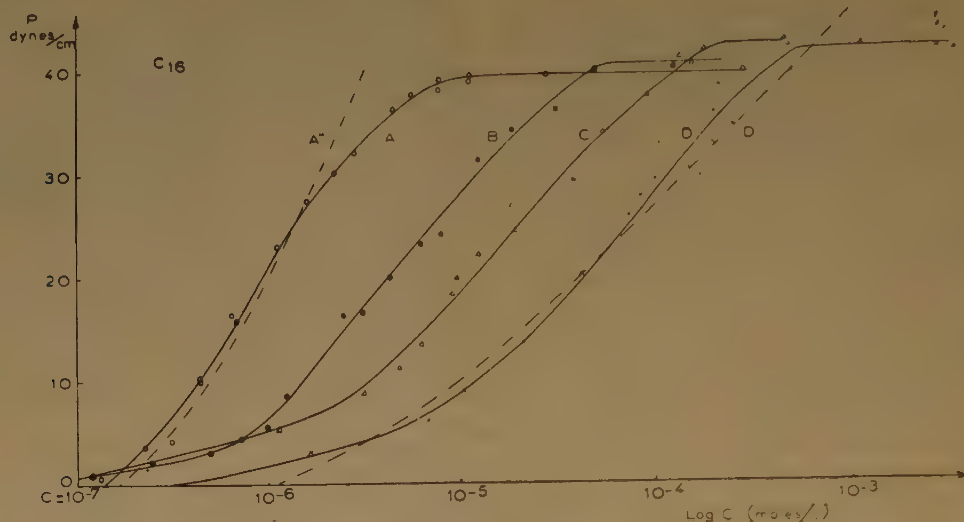


Fig. 5. — Adsorption du C_{16} à 24° ± 1.
A. Dans KCl 1M; B. Dans KCl M/10; C. Dans KCl M/100; D. Dans l'eau.
Les courbes pointillées ont été calculées à partir de l'isotherme III (fig. 2.)
(Pour la signification des indices voir la figure 3.).

Pour arriver à l'équation (5) lorsque le KCl est absent, on devrait supposer qu'il n'y a pas formation de doublets ou que, s'il se forme des doublets, seule

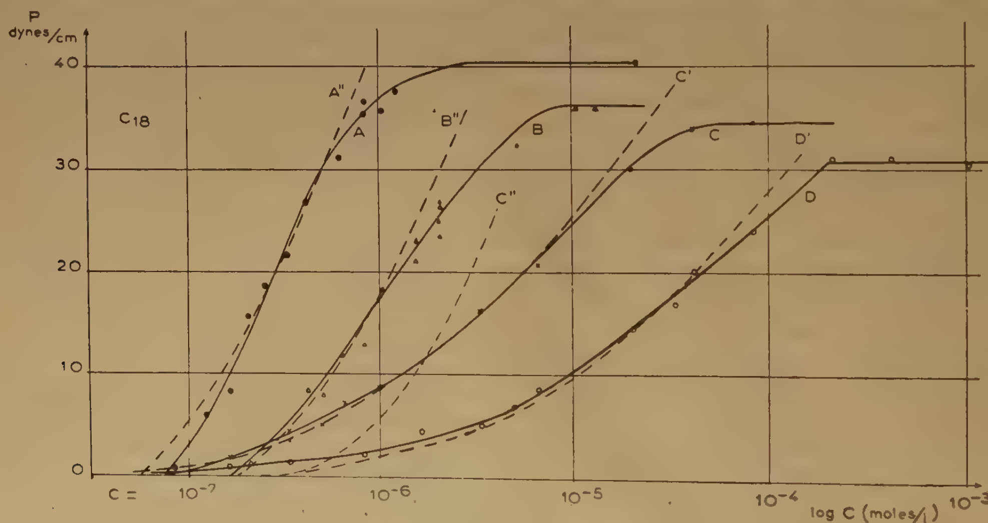


Fig. 6. — Absorption du C_{18} à 24° ± 1.
A. Dans KCl 1M; B. Dans KCl M/10; C. Dans KCl M/100; D. Dans l'eau. Les courbes pointillées ont été calculées à partir des isothermes de la figure 1. (Pour la signification des indices voir la figure 3).

l'une des espèces (doublet ou molécule simple) s'adsorbe à la surface.

La présence des doublets a été signalée pour le C_{16} et le C_{18} par Kraus (11). Cet auteur a montré par des mesures de conductivité (en l'absence de sel) que le C_{12} et le C_{14} se comportent comme des électrolytes univalents (1-1) mais que le C_{16} et le C_{18} se comportent plutôt comme des électrolytes bivalents (2-1).

Afin d'expliquer l'adsorbabilité des doublets en présence de KCl et leur non-adsorbabilité en l'absence de sel, j'ai supposé que les couples d'ions ont les structures représentées par la figure 7. Le cas *a*) correspondrait à des solutions salines où les forces de répulsion entre les groupes polaires sont réduites, ce qui permet le rapprochement de ces groupes;

le cas *b*) est relatif aux solutions en l'absence de sel où les groupes polaires se repoussent. Puisqu'un doublet de cette forme ne serait pas adsorbable, l'équation (11) se réduirait à l'équation (5) pour le cas *b*), et les résultats expérimentaux pourraient être vérifiés dans ces conditions.

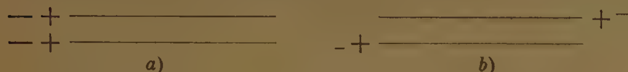


Fig. 7.

CONCLUSIONS

J'ai comparé des mesures de tension superficielle de solutions d'une série de sels d'ammonium quaternaires avec les résultats donnés par l'étalement des mêmes corps sur des supports aqueux à l'aide de l'équation de Gibbs sous la forme (4) et je suis arrivé aux conclusions suivantes :

1) L'équation (4) s'applique aux résultats obtenus pour le C_{12}.

2) Cette équation s'applique dans le cas du C_{14} seulement en présence d'un grand excès de sel (1M). En l'absence de sel, l'hypothèse d'une « hydrolyse superficielle » *partielle* explique l'allure de la courbe d'adsorption ainsi que la présence d'un maximum de pression superficielle très prononcé.

3) Dans le cas du C_{16} et du C_{18} la théorie, telle qu'elle est exprimée par l'équation (4), s'applique seulement en présence d'un excès de sel (M/100). En l'absence de sel, j'ai été amené à supposer une hydrolyse superficielle *totale*. Dans le cas des solutions qui contiennent beaucoup de sel (1M), l'équation (6) s'applique plutôt que l'équation (5), ce qui est en désaccord avec la théorie. On peut expliquer ce fait si on suppose que le C_{16} et le C_{18} s'associent en doublets qui sont adsorbables à la surface des solutions très salines et qui ne sont pas adsorbables en l'absence de sel. L'existence des doublets est appuyée par les mesures de conductivité de Kraus [11]. De plus, à partir d'une certaine concentration, l'allure des courbes d'adsorption des solutions dans KCl 1M semble indiquer l'existence en solution d'agglomérats pré-micellaires.

Il semble donc que les corps à chaîne plus longue aient tendance à s'associer soit en doublets, soit en pré-micelles. J'ai attribué ce phénomène à l'existence de forces d'attraction entre les chaînes paraffiniques, forces qui deviennent plus importantes au fur et à mesure que la chaîne s'allonge.

L'association paraît également favorisée en présence d'un excès d'électrolyte minéral, cas où les forces de répulsion entre les groupes polaires sont diminuées. Ceci se traduit par la diminution des concentrations critiques micellaires.

L'influence de la longueur de la chaîne sur l'hydrolyse superficielle est indirecte. Il semble qu'il y ait une compétition entre l'adsorption des ions OH^- et des gegenions du détergent, adsorption qui dépend des concentrations relatives de ces deux sortes d'ions. La solubilité des termes d'une série homologue dépend de la longueur de la chaîne paraffinique. A pOH constant, l'hydrolyse superficielle sera alors fonction de la concentration du cationique, c'est-à-dire de la longueur de la chaîne.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Bolle. — Travail non publié.
(2) Brady. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1949, **53**, 56; *J. Coll. Sc.*, 1949, **4**, 417.
(3) Cockbain. — *Trans. Far. Soc.*, 1954, **50**, 874.
(4) Cook et Talbot. — *J. Phys. Chem.* 1952, **56**, 412.
(5) J. T. Davies. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **208** A, 236.
(6) J. T. Davies. — *Trans. Far. Soc.*, 1952, **48**, 1052.
(7) Dognon et Abribat. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1941, **23**, 62.
(8) Guastalla. — *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, 973.
(9) Guggenheim. — *Thermodynamics.* North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1949, p. 326.
(10) Judson et al. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 916.
(11) Kraus. — *Proc. Nation. Acad. Sci. U.S.A.*, 1953, **39**, 1216.
(12) Langlois. — Travail non publié.
(13) Langmuir. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 1848 et 1883.
(14) Matalon. — *J. Coll. Sc.*, 1949, **4**, 89.
(15) Miles et Shedlovsky. — *J. Phys. Chem.*, 1944, **48**, 57.
(16) Pethica. — *Trans. Far. Soc.*, 1954, **50**, 413.
(17) Ruyssen. — *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1953, **62**, 97.
(18) Ter Minassian-Saraga. — *J. chim. phys.*, 1955, **52**, 80.
(19) Ter Minassian-Saraga. — *J. chim. phys.*, 1955, **52**, 181.

ÉTUDE TENSIOMÉTRIQUE ET COLORIMÉTRIQUE D'UNE SÉRIE HOMOLOGUE DE SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRES

II. — Interaction entre certains indicateurs colorés et les détergents cationiques Détermination de la concentration critique micellaire,

par Hermann A. ZUTRAUEN

(*Manuscrit reçu le* 20/6/55)

SOMMAIRE

On a étudié l'interaction du bleu de bromophénol avec trois sels d'ammonium quaternaires en comparant les spectres d'absorption du colorant, en présence de différentes quantités de détergent, avec des résultats tensiométriques. On a trouvé que le détergent s'associe avec le colorant pour donner un complexe qui fournit principalement les éléments pour la formation des micelles mixtes. La concentration critique micellaire des micelles mixtes, qui est indépendante de la teneur en sel des solutions, correspond à un changement de la couleur du bleu de bromophénol; elle se trouve bien au-dessous de la concentration critique micellaire du détergent, mesurée en l'absence du colorant.

On a également étudié l'interaction des sels d'ammonium quaternaires avec la fluorescéine, et on a trouvé que ce colorant se polymérise en présence du détergent bien au-dessous de la concentration critique micellaire (probablement avec formation d'un complexe colorant-détergent). La transition de l'état micellaire à l'état moléculaire est caractérisée par la disparition de la fluorescence des solutions.

Dans le présent travail, j'ai entrepris d'élucider certains phénomènes micellaires, en comparant les résultats tirés des courbes de tension superficielle (*) avec ceux obtenus par des méthodes colorimétriques couramment utilisées pour déterminer la concentration critique micellaire (C.C.M.).

J'ai utilisé trois colorants : Le bleu de bromophénol (BBPh), la fluorescéine et le *p*-diméthylaminoazobenzène (DMAAB). Le premier corps est un indicateur de pH, le deuxième est bien connu comme colorant fluorescent et le troisième est un corps non-polaire, insoluble dans l'eau, qui peut être mis en solution aqueuse en présence d'un détergent grâce à la « solubilisation » par les micelles.

L'une des méthodes colorimétriques pour déterminer la C.C.M. de divers détergents (titrage des solutions micellaires avec des solutions aqueuses de colorants) a été mise au point par Corrin et Harkins (7). La disparition des micelles est accompagnée d'un changement de couleur de l'indicateur qui est cationique (pinacyanol, par exemple) pour les savons anioniques et vice-versa. Cette méthode a attiré l'attention des chercheurs à cause de sa facilité d'emploi.

Le virage du bleu de bromophénol en présence des détergents cationiques a été signalé par Hartley (10) en 1934. En 1942, Stauff (18) a constaté que ce virage n'est pas accompagné par un changement de pH dans le sein d'une solution. Il a supposé que le colorant s'adsorbe à la surface des micelles et y produit un changement de la concentration en H^+.

J'ai d'une part étudié les spectres d'absorption du BBPh en présence des bromures de lauryl triméthyl ammonium (C_{12}), de myristyl triméthyl ammonium (C_{14}) et de cétyl triméthyl ammonium (C_{16}) dans l'eau et dans KCl 1M pour vérifier les C.C.M. obtenues à partir des mesures de tension superficielle. Ces résultats ont été controlés aussi à l'aide du DMAAB. J'ai, d'autre part, tenté d'élucider le mécanisme du virage du BBPh par des mesures de tension superficielle des solutions de cationiques en présence de colorant.

Enfin, à l'aide des spectres d'absorption dans le visible, j'ai essayé d'élucider l'interaction des sels quaternaires avec la fluorescéine.

Technique expérimentale

Les solutions de détergent en présence de BBPh ont été préparées dans des tubes à essai. On a gardé le volume total constant à 15 cm³ et on obtenait les concentrations désirées en faisant varier les quantités respectives d'eau et de solution mère de détergent. Enfin, on a mis dans chaque tube à essai 2 cm³ de la même solution de BBPh. On a mélangé les solutions et on a pris les spectres d'absorption après 24 h à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam. Les solutions étaient toujours claires ; une légère précipitation se

(*) Voir la première partie de cette publication.

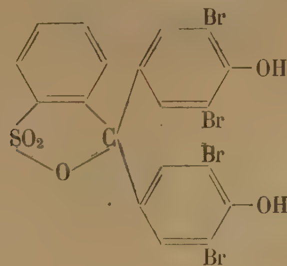
formait seulement sur les parois des récipients. Comme on a traité de la même manière toutes les solutions appartenant à une série d'expériences, on a pu, dans une certaine mesure, éliminer les effets du déplacement de l'équilibre.

Pour solubliser le DMAAB, on a appliqué la méthode de Kolthoff et Stricks [14]. On a préparé une série de solutions de détergent à différentes concentrations dans des tubes de centrifugeuse, et on a ajouté à chaque tube 100 mg de DMAAB. Après avoir bouché les tubes et les avoir agités tous ensemble, pendant 12 heures, on les a centrifugés, et on a mesuré les densités optiques du liquide surnageant à 410 mμ. Dans chaque série d'expériences on a inclus un témoin qui ne contenait pas de détergent et qui indiquait la coloration de l'eau due à la solubilité du colorant.

Le titrage en présence de fluorescéine [7] permet la détermination de la C.C.M. puisqu'on peut observer la disparition de la couleur jaune-verte d'une solution micellaire, quand on la dilue jusqu'au dessous de la C.C.M. On a observé une couleur orange qui se superpose toujours à la couleur jaune-verte; la première persiste en solution moléculaire. On a fait correspondre le point de virage à la concentration pour laquelle la couleur jaune-verte disparaît complètement, tandis que Corrin et Harkins [7] considéraient comme virage l'apparition distincte de la couleur orange. En présence de KCl cette méthode ne donne pas de résultat; elle devient aussi plus difficile quand il s'agit d'un corps à chaîne assez courte (le C_{12} par exemple).

RÉSULTATS

J'ai étudié en premier lieu le virage du bleu de bromophénol en présence du C_{12}, du C_{14} et du C_{16}. Cet indicateur, dont la formule chimique est



se comporte comme un acide faible monobasique aux pH inférieurs à 3 et dibasique aux pH supérieurs à 4,5. Dans les conditions du présent travail le colorant était donc bivalent.

A titre d'exemple, la figure 1 représente une série de spectres d'absorption correspondant au C_{14} en solu-

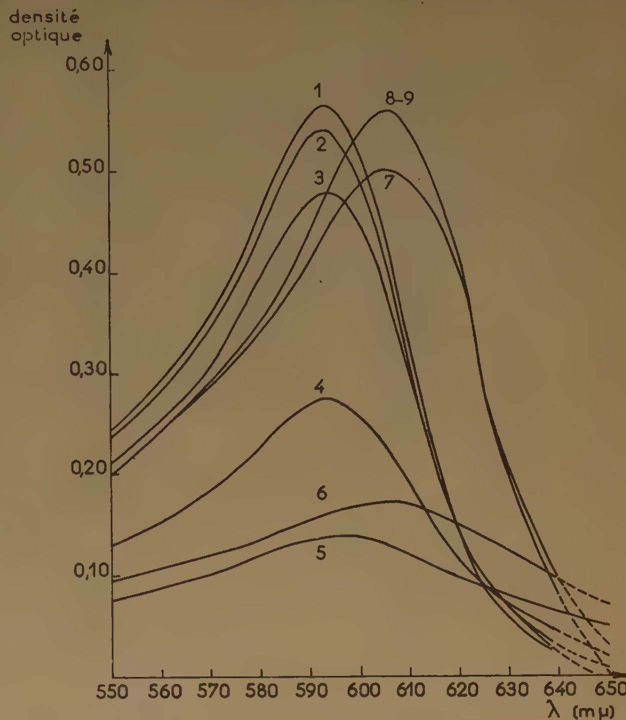


Fig. 1. — Spectres du BBPh (concentration $7,5 \times 10^{-6}$ M) dans KCl 1M en présence du C_{14} à diverses concentrations. C (molaire) $\times 10^5$: 1) 0,0; 2) 0,45; 3) 1,81; 4) 4,53; 5) 6,80; 7) 13,6; 8) 45,6.

tion dans KCl 1M, additionné de BBPh ($7,5 \times 10^{-6}$M). Lorsque la concentration en agent cationique croît, le spectre d'absorption, qui présente d'abord un maximum vers 592 mμ, s'aplatit, puis remonte, et présente alors un maximum vers 605 mμ. Les valeurs des maxima confirment les données de Colichman [4].

Les figures 2-4 représentent la densité optique à 592 mμ et à 605 mμ en fonction du logarithme de la concentration en détergent. Les figures I sont relatives aux solutions dans l'eau distillée, les figures II correspondent aux solutions dans KCl 1M. L'absorption d'un témoin ne contenant pas de détergent est indiquée à gauche par un trait horizontal. Les courbes B représentant les pressions superficielles (p) en fonction de log c sont portées sur les mêmes figures ainsi que les résultats des mesures de tension superficielle en présence de BBPh (courbes A). La concentration en colorant était la même pour les expériences de tensiométrie et pour les mesures optiques.

Les courbes de densités optiques en fonction de la concentration décroissent, passent par un mini-

mum, remontent, puis présentent un palier. La position du minimum n'est pas très certaine à cause des déplacements d'équilibre. Les densités optiques varient optique, point où débute, en général, sur les courbes A, un deuxième palier. En l'absence de sel, le deuxième palier est situé à des pressions plus fortes que le

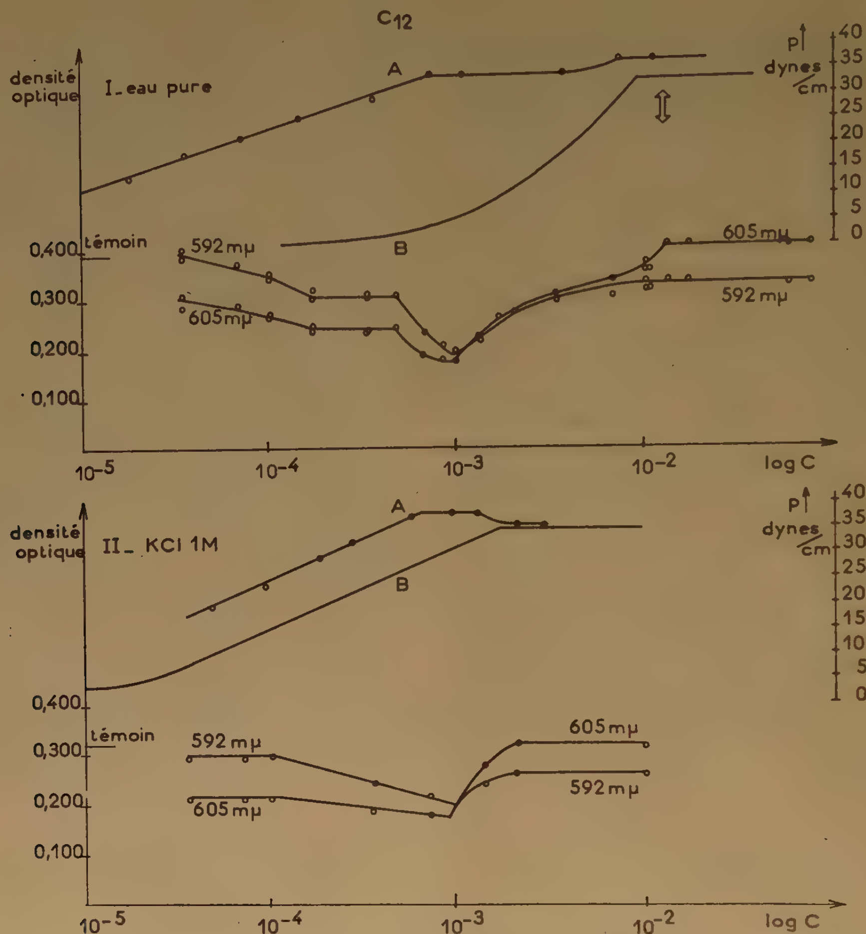


Fig. 2. — Densités optiques du BBPh (à 592 mμ et 605 mμ) en fonction de la concentration en C_{12}. Les courbes A représentent des mesures parallèles de pression superficielle en présence de la même quantité de colorant. Les courbes B sont des courbes d'adsorption (p — log c) en l'absence de colorant. La figure I est relative à des solutions dans l'eau et à une concentration en colorant de 5×10^{-6}M; la figure II est relative à des solutions dans KCl 1M et à une concentration de 4.0×10^{-6}M en BBPh. La flèche blanche indique la C.C.M. du corps pur déterminée par titrage en présence de fluorescéine.

en fonction du temps, et le sens des variations n'est pas le même à toutes les concentrations. Néanmoins, j'ai trouvé (aux erreurs d'expériences près) que la position de ce minimum est indépendante de la teneur en sel du solvant. La concentration correspondante, qui est inférieure à la C.C.M. du corps pur (courbes B), se trouve au voisinage du premier palier des courbes d'adsorption (A) en présence de BBPh, tandis que la C.C.M. du corps pur paraît correspondre au commencement du palier sur les courbes de densité premier, tandis qu'en présence de sel il se trouve à des pressions plus faibles. Dans le deuxième cas, seuls les résultats sur le C_{12} sont significatifs. Pour le C_{14}, l'effet est probablement trop faible pour être aperçu (fig. 3, II), et la petite variation en sens inverse pour le C_{16} est inférieure à l'erreur expérimentale (fig. 4, II). Toutefois, les points s'alignent assez bien sur les courbes A, malgré les difficultés expérimentales considérables qui proviennent de la lenteur des équilibres.

Remarquons que la courbe A du C_{14} (fig. 3) présente un maximum au même endroit que la courbe B de la même figure.

Quelques-uns des résultats ont été contrôlés à l'aide de deux autres indicateurs. Les flèches blanches indiquent la C.C.M. obtenue par titrage des cationi-

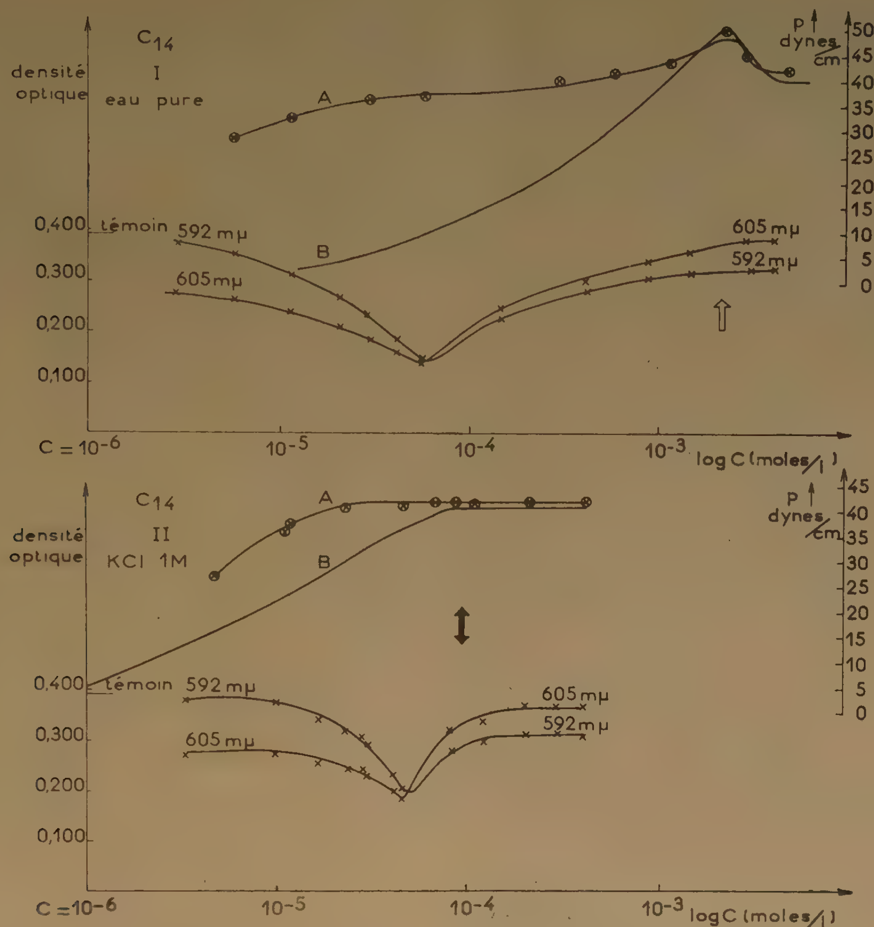


Fig. 3. — Densités optiques du BBPh (à 592 mμ et 605 mμ) en fonction de la concentration en C_{14}. Les courbes A représentent des mesures parallèles d'adsorption (p — log c). Les courbes B représentent la pression superficielle en l'absence du colorant. La figure I est relative à des solutions dans l'eau distillée; lafigure II est relative à des solutions dans KCl 1M. La concentration du BBPh était égale à $5 \times 10^{-}$[illegible] M dans toutes les expériences représentées sur la figure. La flèche blanche indique la C.C.M. du corps pur déterminée par titrage en présence de la fluorescéine; la flèche noire indique la C.C.M. déterminée par solubilisation du DMAAB.

Les débuts de quelques paliers sont difficiles à déceler à cause du caractère asymptotique des courbes.

Les résultats pour le C_{16} (fig. 4) ne sont pas analogues à ceux qu'on a obtenus pour les autres corps. Le palier sur la courbe de densité optique (eau pure) commence à la même concentration que le deuxième palier sur A qui ne correspond pas à la C.C.M. du corps pur, indiquée par la courbe B. En présence de sel, la C.C.M. du corps pur et celle des micelles mixtes sont toutes deux très inférieures à la C.C.M. déterminée par la méthode optique.

ques en présence de fluorescéine ([7]), et les flèches noires représentent la C.C.M. déterminée par solubilisation du p-diméthylaminoazobenzène (DMAAB).

La position des flèches noires a pu être déterminée d'une manière assez exacte parce que les densités optiques des solutions micellaires sont représentées par une droite qui peut être extrapolée au niveau de la densité optique du témoin. Le point d'intersection correspond à la C.C.M. Cette méthode devient plus difficile au fur et à mesure que la chaîne du détergent est plus longue, parce que la C.C.M.

devient plus basse et le degré de solubilisation plus faible. Ainsi les densités optiques deviennent également faibles.

Finalement, j'ai étudié plus à fond le comportement de la fluorescéine. Les spectres d'absorption de ce colorant en présence du C_{16} à différentes concentrations micellaires et non-micellaires sont représentés sur la figure 5. Pour ce système, les densités optiques varient aussi en fonction du temps, mais au fur et à mesure que les concentrations augmentent, la variation de la densité optique est plus faible. Il est d'ailleurs connu que les densités optiques changent quand on expose des solutions de fluorescéine à la lumière, surtout en présence d'oxygène (3).

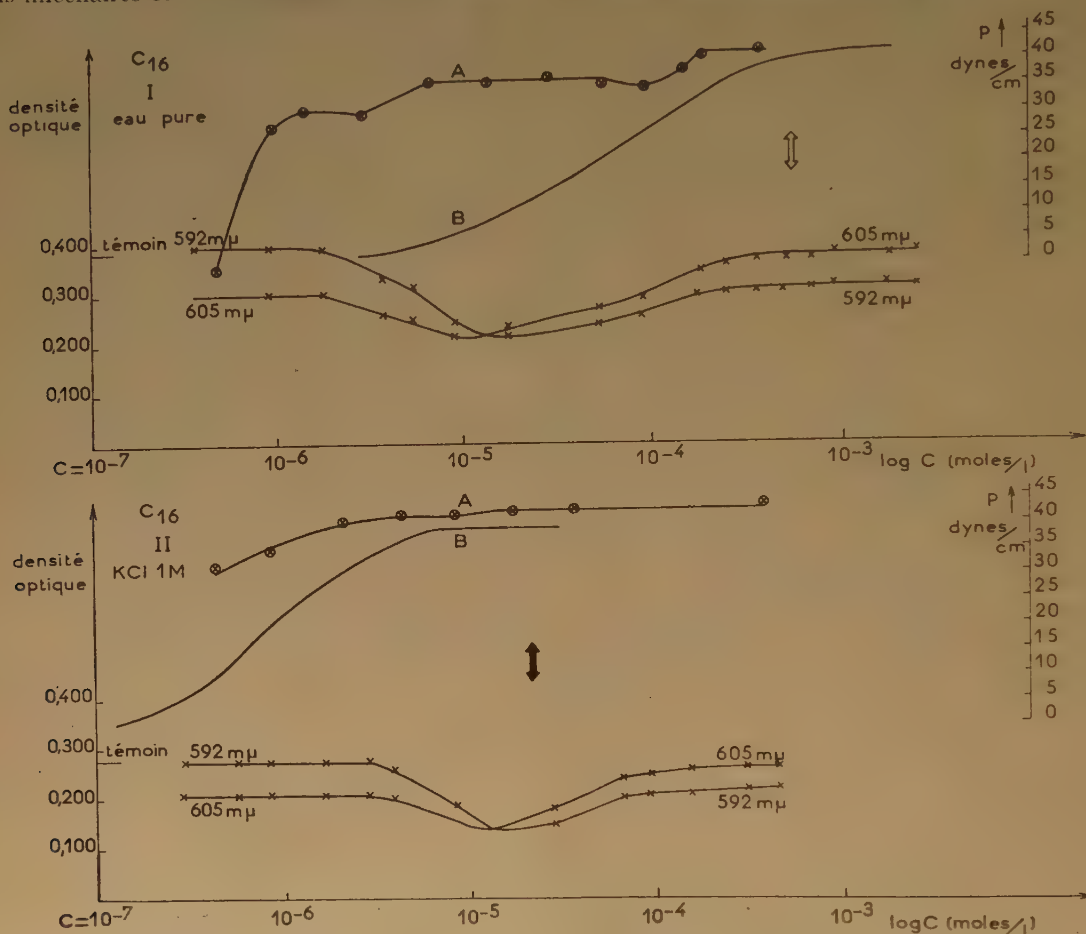


Fig. 4. — Densités optiques du BBPh en fonction de la concentration en C_{16}. En présence de KCl, la concentration du BBPh était égale à $3,5 \times 10^{-6}$M. Les autres conditions expérimentales sont les mêmes que pour le C_{12} (fig. 2) et le C_{14} (fig. 3).

INTERPRÉTATION

Mes résultats représentés sur la figure 1 sont peu différents de certains résultats de HISKEY et DOWNEY (12), qui avaient étudié le système C_{18}–méthylorange. Ils les interprètent par une précipitation d'un complexe coloré dans un domaine donné de concentrations, puis une solubilisation par des micelles aux concentrations plus élevées. Dans notre cas, par contre, comme les courbes 1 à 5 passent par un point fixe et que la courbe 6 coupe les courbes 8 et 9, on peut penser qu'il y a d'abord formation d'un premier complexe, puis d'autres complexes, faiblement colorés; la légère précipitation qu'on observe ne serait que partiellement responsable de la décoloration. Un complexe final se formerait en présence d'une quantité supérieure de détergent (représenté à l'état pur par les courbes 8-9) (maximum vers 605 mμ). Les précipités seraient alors remis en solution.

Puisque le virage de 592 mμ à 605 mμ a lieu à une concentration bien inférieure à la C.C.M. du détergent (surtout en l'absence de sel), on a été amené à supposer d'abord que ce virage est dû à la formation d'un

complexe *moléculaire* [19]. Mais les mesures de tension superficielle en présence du colorant (fig. 2-4, courbes A) ont montré qu'un premier palier commence au voisinage du virage (minimum sur les courbes de densité optique), ce qui permet de supposer la formation de micelles mixtes dont la C.C.M. se trouve en ce point. Si l'on continue à augmenter la concentration du détergent, on trouve que les densités optiques ne sont plus modifiées à partir de la C.C.M. du corps pur (palier des courbes B) et que les courbes d'adsorption (A) en présence de colorant présentent un deuxième palier. Tout se passe comme si le détergent ajouté au-dessus de la C.C.M. du corps pur s'utilise pour former des micelles simples et que, de plus, la formation des micelles mixtes cesse en ce point, comme l'indique la valeur constante des densités optiques. La différence de hauteur entre les deux paliers des courbes A peut être attribuée à un changement de la structure des micelles mixtes et de la concentration de détergent à l'état moléculaire en équilibre avec la phase micellaire.

Le C_{16} montre un comportement différent des deux autres corps étudiés. En l'absence de sel, il y a encore un accord qualitatif entre les résultats et les idées développées ci-dessus, mais pour expliquer le comportement différent dans KCl 1M, je rappelle que la concentration du BBPh est très élevée comparée à celle du détergent. Dans ces conditions, la légère précipitation signalée ci-dessus, peut entraîner un appauvrissement considérable de la solution du cationique et ainsi déplacer le minimum vers la droite (fig. 4 II.).

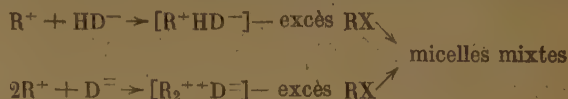
Le tableau I montre les valeurs du rapport (r) entre la C.C.M. pour le corps pur et la concentration

TABLEAU I.

Corps	Teneur en KCl (moles/l)	C.C.M. du détergent déterminée par tension superficielle (moles/l)	c conc. du colorant (moles/l)	$r = \frac{\text{C.C.M.}}{c}$
C_{12}	0,0	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$5{,}0 \times 10^{-6}$	2000
C_{12}	1,0	$1{,}8 \times 10^{-3}$	$4{,}0 \times 10^{-6}$	450
C_{14}	0,0	$2{,}2 \times 10^{-3}$	$5{,}0 \times 10^{-6}$	440
C_{14}	1,0	$1{,}3 \times 10^{-4}$	$5{,}0 \times 10^{-6}$	26
C_{16}	0,0	$1{,}0 \times 10^{-3}$	$5{,}0 \times 10^{-6}$	200
C_{16}	1,0	$1{,}0 \times 10^{-5}$	$3{,}5 \times 10^{-6}$	2,8

du colorant. Lorsque ce rapport est suffisamment grand, la C.C.M. pour les micelles mixtes (minimum de densité optique) semble dépendre seulement des corps employés et non de la concentration du colorant ou de la quantité de sel ajouté.

Le système C_{16}^{-}BBPh avait été étudié par COLICHMAN [4] qui a fait des mesures colorimétriques en milieu tamponné. Dans un autre travail [5], il a mesuré la tension superficielle des solutions de C_{16} en présence du BBPh à l'aide d'un tensiomètre de Lecomte Du Nouy; mais il ne compare pas directement ces deux types de résultats. Il envisage la formation de micelles mixtes comme une réaction:



où R représente l'ion quaternaire, HD^{-} le BBPh en milieu acide, et $D^{=}$ le BBPh en milieu neutre. COLICHMAN définit la C.C.M. comme la concentration à laquelle la quantité entière de colorant présent est convertie en complexes ioniques ($R_2^{++} D^{=}$ ou $R^{+} HD^{-}$). A ce moment-là un excès de détergent ajouté provoque la formation des micelles. Ses courbes de tension superficielle en présence du BBPh montrent, en effet, le commencement du palier à cette concentration.

Mais mes résultats ne vérifient pas cette théorie. Quoiqu'on puisse admettre qu'il y ait formation d'un complexe du type ($R_2^{++} D^{=}$) ou plutôt $(R_2^{++} D^{=})_n$, on ne peut pas maintenir que la formation des micelles mixtes commence aussitôt après que toute la quantité de colorant présent a été transformée en complexe. Par exemple, pour le cas du C_{12} dans l'eau pure, les expériences colorimétriques et tensiométriques montrent que la concentration du détergent doit atteindre 100 fois la concentration du colorant, avant que les micelles mixtes apparaissent.

COLICHMAN a aussi supposé que la densité optique reste constante à partir d'une concentration où « l'extraction du colorant par les micelles est complète ». Mais mes expériences montrent qu'il ne se produit jamais une situation telle que la quantité disponible de colorant soit épuisée, mais que les densités optiques commencent à rester constantes au point où il y a formation de micelles simples.

Finalement, COLICHMAN conclut que dans le cas où il n'y a pas un grand excès de détergent on ne peut pas déterminer sa C.C.M. par le virage du BBPh Par contre, mes expériences montrent que, même en présence d'un très grand excès de détergent, le virage du BBPh n'indique que la C.C.M. des micelles mixtes qui est, même dans le cas du C_{12} en l'absence de sel, dix fois plus basse que la C.C.M. du corps pur. Celle-ci peut seulement être déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre qui permet de déceler le commencement du palier sur les courbes de densité optique.

Il est connu que les C.C.M. de tous les détergents ionisés varient avec la teneur en sel des solutions. De plus, Mc Bain [15] a montré, que la C.C.M. d'un détergent non-ionique varie peu (environ 20 %) lorsque la concentration du sel est changée.

Je rappelle que la position du minimum sur les courbes de densité optique, c'est-à-dire la C.C.M. de la micelle mixte, ne dépend pratiquement pas de la concentration du KCl dans le milieu. Il suffirait d'admettre que les complexes qui se forment avant cette concentration sont électriquement neutres comme je l'ai déjà admis ci-dessus, pour comprendre le phénomène. Les micelles se formeraient plus facilement à partir d'un tel complexe parce qu'il n'y aurait pas de répulsion entre les groupes polaires, le complexe n'étant pas ionisé. Une preuve à l'appui de cette hypothèse est le fait que le complexe est soluble dans des solvants organiques peu polaires.

Il reste à interpréter l'interaction entre la fluorescéine et les détergents cationiques. Les spectres de la figure 5 montrent des maxima à 490 mμ dans le

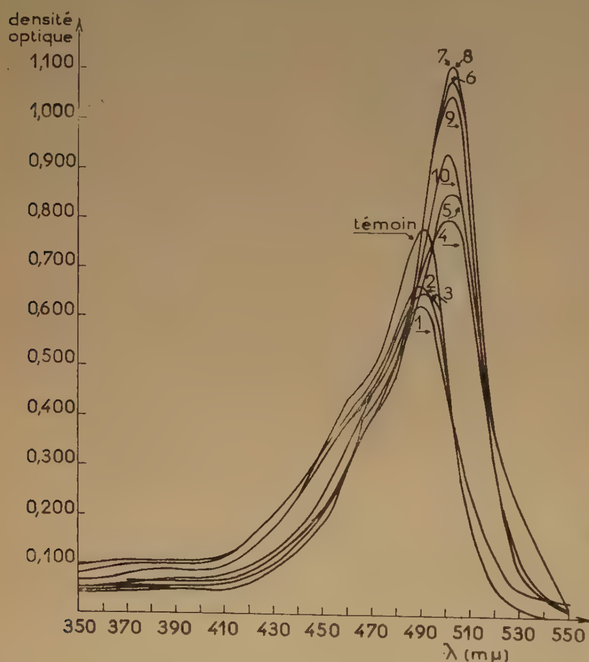


Fig. 5. — Spectres d'absorption de la fluorescéine en présence du C_{16}. Concentration de la fluorescéine : $2{,}67 \times 10^{-5}$M Concentration molaire du $C_{16} \times 10^{-5}$:
1) 1,805; 2) 3,62; 3) 5,41; 4) 9,03; 5) 12,65; 6) 34,5; 7) 51,7; 8) 103,2; 9) 172; 10) 344.

cas de la fluorescéine pure ainsi qu'en présence de faibles quantités de C_{16}. Mais quand la concentration du détergent est aux environs de 10^{-4} M (courbe 4), le maximum d'absorption passe à 502 mμ. La C.C.M. se trouve près de la concentration montrée par la courbe 7. Au-dessus de cette concentration, le maximum ne se déplace plus, quoique la densité optique diminue.

Plusieurs auteurs [8, 16, 17] ont montré que les spectres des solutions de colorant peuvent changer en fonction de la concentration, et ils ont expliqué ce phénomène par une polymérisation en solution. Hakenbeck [8] a étudié les spectres du sel disodique de la fluorescéine entre 4×10^{-6} M et 8×10^{-4} M et a trouvé que les maxima des courbes variaient seulement entre 482 mμ et 490 mμ (elle note en outre la présence d'une bosse aux environs de 460 mμ, caractéristique du spectre de la fluorescéine, particularité que j'ai moi-même toujours retrouvée). Comme mes résultats montrent un déplacement de 490 mμ à 502 mμ, ce changement ne peut pas être expliqué par le même type de polymérisation, qui a été envisagé quand la fluorescéine est seule en solution. Il devrait s'agir plutôt d'une association en solution, spécifiquement provoquée par la présence du détergent; il s'agit probablement de la formation d'un complexe fluorescéine-cationique, hypothèse raisonnable parce que la fluorescéine est chargée positivement en solution.

Le virage qu'on observe en effectuant un titrage en présence de la fluorescéine ne correspond pas à un changement de couleur puisque les spectres restent les mêmes quand on passe d'une solution micellaire à une solution moléculaire (fig. 5). Ce qu'on observe, c'est seulement une disparition de fluorescence.

J'ai aussi pu montrer que, dans le cas du C_{12}, il faut arriver à des solutions relativement concentrées (comparativement à la C.C.M.) avant que le déplacement de 490 mμ à 502 mμ ait lieu, ce qui explique les difficultés expérimentales, quand on titre des solutions de ce corps. En présence de KCl, la formation du complexe qui absorbe à 502 mμ est totalement empêchée.

Harkins, Mittleman et Corrin [9] ont supposé que le colorant fluorescent est adsorbé sur les micelles et qu'il peut fluorescer dans cet état. Cette hypothèse est appuyée par mes résultats qui montrent que la densité optique devient plus faible au fur et à mesure que la concentration micellaire augmente. Cela laisse supposer que le colorant s'adsorbe préférentiellement sur les micelles au lieu de s'associer avec les molécules de détergent en complexe. Ces mêmes auteurs ont envisagé que les molécules de cationique empêchent la fluorescence parce qu'elles ont le même effet qu'un sel simple. Cette idée n'est pas confirmée par les résultats de Jette et West [13] qui ont montré qu'il faut des quantités considérables de sel pour qu'on observe une diminution de fluorescence et que cette diminution est, en général, provoquée par l'ion négatif, qui, dans le présent travail, est CL^- ou Br^-. Comme il suffit de quantités très faibles de détergent pour empêcher complètement la fluorescence, cet effet ne peut pas être expliqué par analogie avec l'effet

du sel mais plutôt par une polymérisation comme il est mentionné ci-dessus.

APPLICATION DU VIRAGE DE BBPh AUX MÉTHODES ANALYTIQUES

Colichman (6) a dosé des corps cationiques par des mesures colorimétriques du même type que celles représentées sur les figures 2-4. Cette méthode nécessite l'étalonnage d'une courbe avec des quantités connues de détergent; on dose alors les échantillons à l'aide de cette courbe.

Hartley et Runnicles (11) ont proposé une méthode de titrage en présence du BBPh selon laquelle on ajoute à l'aide d'une burette une solution de cationique à une solution d'anionique. Les deux détergents à signe opposé formeront un complexe insoluble et au moment où il y a une goutte en excès, le cationique s'associera avec le BBPh en complexe bleu, et on observe le virage.

Auerbach (1) a préconisé une méthode qui ressemble à celle de Colichman, mais qui est modifiée par l'emploi d'un solvant organique dans lequel il extrait le complexe cationique-BBPh. Il mesure alors les densités optiques dans le solvant organique après avoir établi une courbe d'étalonnage.

Enfin, Bar, Oliver et Stubbings (2) ont proposé de titrer une solution d'anionique avec une solution de cationique en présence du BBPh et du chloroforme. Au moment du virage le complexe BBPh-cationique se formera et donnera une couleur bleue dans la couche de chloroforme, parce qu'il est plus soluble en milieu organique qu'en milieu aqueux.

Mes expériences ont montré que la méthode de Colichman ne peut pas donner des résultats très exacts, parce que les courbes de densités optiques ne sont pas assez reproductibles, surtout aux environs du minimum, où la variation en fonction du temps est la plus considérable.

Quant à la méthode de Hartley et Hunnicles, elle peut être précise seulement dans la mesure où les concentrations qui correspondent aux minima sur les courbes de densités optiques (fig. 2-4) sont négligeables par rapport à la concentration de la solution avec laquelle on titre. Cette condition représente une limitation importante de la méthode.

Si on se sert d'un solvant organique, on évite les difficultés discutées ci-dessus, parce que le complexe cationique-colorant peut être extrait dans la phase organique à n'importe quelle concentration de détergent.

La méthode de Bar, Oliver et Stubbings devrait être la plus simple et la plus précise.

CONCLUSIONS

Les études colorimétriques et tensiométriques de l'interaction entre les produits cationiques et le BBPh ont montré que :

1) Il y a formation d'un ou de plusieurs complexes colorant-détergent qui précipitent partiellement et qui forment des micelles mixtes à partir d'une certaine concentration de détergent.

2) Le virage du BBPh correspond à la C.C.M. des micelles mixtes et non à la C.C.M. des micelles simples. La première est décelée par un minimum sur les courbes de densité optique (à 605 mμ) et par un *premier* palier sur les courbes d'adsorption en présence de colorant.

3) La C.C.M. des micelles mixtes ne varie pas avec la teneur en sel des solutions.

4) La formation des micelles simples peut être décelée grâce à la présence d'un palier sur les courbes représentant les densités optiques (à 605 mμ) en fonction de la concentration de détergent et également par la présence d'un *deuxième* palier sur les courbes de tension superficielle en présence de colorant.

5) Le C_{16} ne donne pas les mêmes résultats que le C_{12} et le C_{14} parce que le rapport entre la C.C.M. des micelles simples et la concentration du colorant est trop faible.

Les expériences sur la fluorescéine montrent qu'il y a une polymérisation du colorant (probablement formation d'un complexe avec le détergent) et que le virage observé dans les titrages décrits ci-dessus ne correspond pas à un changement dans les spectres d'absorption mais plutôt à une disparition de la fluorescence. Mes résultats appuient l'hypothèse de Corrin, Mittleman et Harkins suivant laquelle le colorant s'adsorbe sur les micelles, mais ils n'appuient pas l'idée des mêmes auteurs relative à une analogie entre le mode d'action du détergent ionisé et celui des sels minéraux sur la fluorescence du colorant.

Il y a plusieurs méthodes analytiques basées sur le virage du BBPh. Mes résultats montrent que seules les méthodes qui demandent l'emploi d'un solvant organique peuvent donner des résultats satisfaisants.

***

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, grâce à une bourse de la Direction des Relations Culturelles, à laquelle j'exprime toute ma reconnaissance.

Je remercie bien vivement M. Ed. BAUER et Mlle Y. CAUCHOIS, Professeurs à la Faculté des Sciences, qui m'ont accueilli dans leur laboratoire; M. J. GUASTALLA, qui a mis à ma disposition les ressources de son service; Mme L. TER MINASSIAN-SARAGA, qui m'a conseillé dans mon travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) AUERBACH. — *Anal. Chem.*, 1943, **15**, 492; 1944, **16**, 739.
(2) BAR, OLIVER et STUBBINGS. — *J. Soc. Chem. Ind. London*, 1948, **67**, 45.
(3) CHAKRAVARTI et DHAR. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1925, **142**, 308.
(4) COLICHMAN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3385.
(5) COLICHMAN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1795.
(6) COLICHMAN. — *Anal. Chem.*, 1947, **19**, 430.
(7) CORRIN et HARKINS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 679, 683.
(8) HAKENBECK. — *Ann. Phys.* [5], 1929, **1**, 169.
(9) HARKINS, MITTLEMAN et CORRIN. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1949, **53**, 1350.
(10) HARTLEY. — *Trans. Far. Soc.*, 1934, **30**, 444.
(11) HARTLEY et RUNNICLES. — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **168 A**, 424.
(12) HISKEY et DOWNEY. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 835,
(13) JETTE et WEST. — *Proc. Roy. Soc.*, 1928, **121 A**, 299.
(14) KOLTHOFF et STRICKS. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1948, **52**, 915; 1949, **53**, 452.
(15) Mc BAIN et GREEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1731.
(16) SCHEIBE. — *Z. angw. Chem.*, 1937, **50**, 51, 212.
(17) SHEPPARD et GEDDES. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1995, 2003.
(18) STAUFF. — *Z. Phys. Chem.*, 1942, **131 A**, 69.
(19) ZUTRAUEN et TER MINASSIAN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 869.

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE LA TEMPÉRATURE DE DÉCOMPOSITION STATIONNAIRE D'HYDRAZINES PLUS OU MOINS HYDRATÉES

par Guy PANNETIER et Rodolphe de HARTOULARY

[*Université de Dijon. Laboratoire de Chimie M. P. C.*]

(*Manuscrit reçu le* 19.6.55.)

SOMMAIRE

Après avoir mis au point une technique nouvelle leur permettant l'observation de la décomposition stationnaire de mélanges définis, plus ou moins concentrés (60 à 82 %) de vapeur d'eau et d'hydrazine, les auteurs ont mesuré la température de cette décomposition par la méthode de Fery. Pour chaque concentration la température vraie de cette décomposition est obtenue par extrapolation linéaire, pour un débit nul, de ses variations en fonction de l'addition d'un courant d'azote porteur d'atomes de Na. Des résultats numériques obtenus, (par exemple : 1 180° C ± 20° pour l'hydrate) il apparaît qu'il n'y a pas à l'état gazeux d'association moléculaire entre la vapeur d'eau et la vapeur d'hydrazine, comme il y en a à l'état liquide (hydrate d'hydrazine). De plus l'écart entre les valeurs expérimentales de ces températures et celles calculées par Murray et Hall en se basant sur le schéma de décomposition $N_2H_4 \rightarrow {}^1/_2\, N_2 + {}^1/_2\, H_2 + NH_3$, incitent à croire que cet écart doit être dû à un schéma de décomposition probablement différent.

I. — INTRODUCTION

L'hydrazine, pure ou mélangée à de l'eau, possède en phase vapeur, la propriété de se décomposer en émettant une luminescence jaune orangée. Avec quelques précautions, cette décomposition peut même être rendue stationnaire. L'autodécomposition de l'hydrazine, se présente alors sous l'aspect d'un cône lumineux, tout à fait comparable (fig. 1) au cône intérieur d'une flamme de prémélange.

La détermination de la température de ce phénomène stationnaire a été abordée par Murray et Hall (1), mais, de l'aveu même de leurs auteurs, ces déterminations étaient beaucoup trop imprécises pour servir à l'étude de la cinétique du phénomène. La température était simplement mesurée à l'aide d'un thermocouple déplacé dans le cône de décomposition. Les mesures ainsi faites étaient faussées : d'une part, par le diamètre relativement important des fils du couple, ce qui crée des pertes par convection; d'autre part, par l'absence d'emploi de succion avec le couple (2), à supposer, même si on avait pu en pratiquer une, qu'on sut interpréter son indication étant donné l'épaisseur infime de la surface sur laquelle est stationné le phénomène de décomposition.

Aussi, avons nous cru intéressant de reprendre ces déterminations en nous servant d'une méthode expérimentale susceptible d'une plus grande précision.

II. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La température à laquelle est porté le front stationnaire d'autodécomposition des vapeurs d'hydrazine est mesurée en y introduisant du sodium. Si l'on admet que ces atomes se mettent en équilibre thermodynamique de température avec le phénomène que l'on veut étudier, il est alors possible de déterminer leur température propre par la méthode optique classique de Fery. Il suffit de fixer, à quelle température de luminance d'une lampe étalon à ruban de tungstène, la luminance propre de l'émission de la raie D de ces atomes est la même (méthode dite de renversement des raies).

En fait, il est pratiquement impossible de mélanger à l'hydrazine liquide un constituant sodé quelconque, à cause de son agressivité ou d'une quelconque réaction chimique de ce produit avec N_2H_4. Nous avons tourné la difficulté en ajoutant à la phase vapeur de l'hydrazine (préalablement à sa décomposition), un courant d'azote porteur d'un léger brouillard de carbonate de sodium. Puis nous avons déterminé pour un débit constant de vapeur d'hydrazine, la température expérimentale de renversement des raies D du sodium en fonction de l'addition d'azote. Extrapolant la courbe pour un débit nul d'azote, nous avons ainsi obtenu une température de décomposition pour chaque solution d'hydrazine et d'eau. La valeur ainsi déterminée se présente comme étant celle du phénomène de décomposition pure; car on a éliminé toute influence due soit à l'addition d'un gaz plus ou moins inerte vis-à-vis de la réaction, soit à l'addition d'atomes métalliques étrangers.

Cette méthode admet certes implicitement qu'un équilibre de température s'établit entre les atomes introduits, et la température (au sens thermodynamique du mot) du phénomène de décomposition présenté par l'hydrazine. En fait, bien que Gaydon et Wolfhard aient trouvé des températures anormalement élevées en étudiant le renversement des raies du fer dans les flammes à basse pression, cette méthode constitue actuellement le procédé le plus sûr de détermination pratique des températures de flammes. Le nombre d'expériences et d'essais effectués, donnant des résultats normaux, est très élevé. Les cas d'ano-



(*a*)



(*b*)

Fig. 1

a) Hydrazine à 65 %

b) Hydrazine à 80 %

(La vapeur est chargée en Na_2CO_3).

malies sont, par contre, exceptionnels et il n'y a aucune raison de penser qu'une anomalie puisse dénaturer ici les résultats obtenus.

III. — DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

a) Réalisation d'une décomposition stationnaire.

Nous avons d'abord essayé d'utiliser le dispositif décrit par l'un d'entre nous et Guedeney ([4]). Mais cet appareil (que nous appellerons brûleur par analogie et commodité de langage, ainsi que les autres que nous décrirons plus loin) n'a pas été retenu pour les raisons suivantes :

1° Le remplissage de laine de verre du corps du brûleur n'est pas sans action sur l'hydrazine en contact avec lui. Il se produit une décomposition lente du liquide; celle-ci est faible si le brûleur est alimenté en régime permanent; mais si après l'avoir abondonné provisoirement on veut le remettre en activité, les résultats ne sont plus reproductibles du fait de la décroissance du titre en hydrazine de la solution. La vitesse de propagation du phénomène de décompostion varie et il y a quelques difficultés à remettre le brûleur en marche.

Successivement, nous avons remplacé la laine de verre : par des fragments de briques réfractaires calibrés, puis par des billes de verre. Quoique les fragments de briques réfractaires soient de moins bons promoteurs de la décomposition de l'hydrazine que la laine de verre, l'évolution des mélanges est encore sensible et nous nous sommes finalement arrêtés à la dernière solution qui nous a donné entière satisfaction.

2° Inconvénient plus grave, la concentration de la phase vapeur à la sortie du premier brûleur s'est avérée être variable dans le temps. Le corps de chauffe a, en effet, un volume suffisant pour que tout se passe comme dans une distillation fractionnée au moment de la mise en route du brûleur. Par la suite il y a des échanges continuels de titre entre le réservoir de carburant et le corps du brûleur lui-même. De sorte qu'il est très difficile de connaître avec précision, le titre de l'hydrazine qui distille au cours d'une manipulation.

3° Il est apparu enfin, que l'obstacle employé pour stabiliser la flamme de décomposition, pouvait à la longue intervenir comme catalyseur de décomposition et perturber par conséquent, le phénomène essentiel. Après un certain nombre de fonctionnements normaux, le simple contact de la vapeur du mélange eau-hydrazine et de l'obstacle suffisait, en effet, à susciter une décomposition exothermique, probablement amorcée par une très mince couche d'oxyde à la surface du fil de métal employé comme obstacle. Ceci se manisfestait par le rougissement intempestif du fil lui-même, en même temps que par l'impossibilité d'amorcer le phénomène de décompostion stationnaire. En outre, la forme de la flamme de décomposition était, dans ce cas, peu propice à l'application de la méthode de Fery.

Tous ces inconvénients ne se retrouvent plus dans le dispositif que nous avons utilisé (fig. 2 et 3) dans lequel, à l'exemple de l'appareil adopté par Murray et Hall ([1]); l'hydrazine passe à l'état de vapeur au



Fig. 2

fur et à mesure de son arrivée. Le brûleur que nous allons décrire présente, en outre, les avantages suivants sur celui que ces derniers auteurs ont mis au point :

1. — Il met en jeu un volume beaucoup moins grand de vapeur d'hydrazine, ce qui limite ainsi les dégâts en cas de « flash back ». En cas de décomposition brutale et inattendue de la vapeur, il y a moins

de produits gazeux de décomposition à évacuer et l'augmentation interne de pression est moins grande.

2. — La vapeur des mélanges eau-hydrazine étant chauffée moins longtemps au-dessus de son point de rosée, les chances sont moins grandes d'opérer

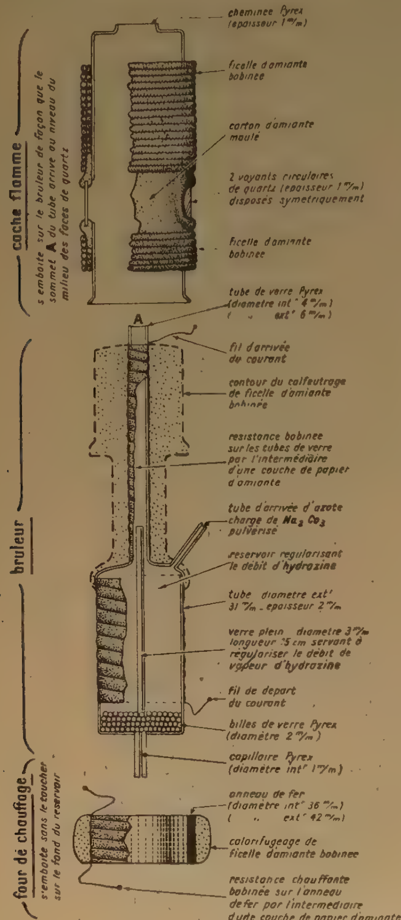


Fig. 3

avec des gaz ayant subi un commencement de décomposition.

L'hydrazine est introduite par un capillaire à la partie inférieure d'un réservoir dont le fond plan est sur un ou deux centimètres d'épaisseur empli de billes de verre entre lesquelles se fait l'ébullition. Le reste du réservoir est, en cours de fonctionnement, plein de vapeur et fait office de volume régulateur de l'ébullition en absorbant les brusques à coups de celle-ci. Cet effet tampon est encore favorisé par l'introduction dans le tube étroit et dans sa partie inférieure, d'une baguette de pyrex qui l'obstrue partiellement. Le reste de ce tube étroit permet à la vapeur qui s'y écoule, de prendre un régime laminaire indispensable à la stabilité du phénomène; tube étroit et réservoir sont calorifugés et possèdent une résistance chauffante qui permet d'assurer à l'intérieur de ces volumes, une température d'environ 120°, ceci dans le but d'éviter les condensations.

Nous avons été obligés de faire varier le diamètre de ce tube étroit, afin d'avoir une vitesse d'écoulement des gaz supérieure à la vitesse de propagation du phénomène de décomposition. Si cette condition n'est pas réalisée, il y a impossibilité de stabiliser la décomposition stationnaire qui décroche du brûleur, soit qu'elle soit soufflée, soit qu'elle rentre. Nous donnons dans la tableau I, les diamètres intérieurs des tubes convenables pour des concentrations d'hydrazine données.

Tableau I.

Diamètres en mm	Intervalles de concentrations en % poids
6	60-65
5	65-70
4	70-75
3	75-80
2	80-82,5

Le chauffage de la partie inférieure où se fait l'ébullition est assuré par une résistance bobinée sur un tube de fer, par l'intermédiaire de papier d'amiante : le secondaire d'un alternostat permet d'en modifier le chauffage à volonté.

L'alimentation, en mélange d'hydrazine et d'eau se fait par un réservoir à large surface, connecté au capillaire du brûleur par un tuyau de polyvinile de faible section. Le niveau maintenu constant du réservoir, permet un débit régulier d'hydrazine dans le brûleur. Ce débit est d'ailleurs parfaitement mesurable par interposition d'un débitmètre à mercure.

On obtient ainsi avec un tel dispositif, des décompositions stationnaires parfaitement pures; il n'est plus alors besoin, comme l'ont décrit Murray et Hall [1] d'entretenir autour de celle-ci pour la stabiliser, une très légère flamme de diffusion. Le phénomène peut être isolé complètement du milieu extérieur (fig. 1) par une gaîne totalement étanche qui laisse le phénomène subsister seul en la seule présence des produits de décomposition et en l'absence totale de toute flamme de diffusion.

b) Alimentation du brûleur en sodium.

Par un ajutage latéral, nous insufflons dans la chambre de régularisation le sodium nécessaire à l'application de la méthode de Fery. Celui-ci est véhiculé par un débit mesuré d'azote transportant un brouillard de carbonate de sodium en solution. Ce brouillard est obtenu au moyen d'un pulvérisateur

(fig. 4) dont le principe a été décrit par BARRET ([5]). Une étincelle de haute fréquence jaillit entre deux électrodes et une mèche en verre fritté s'imprégnant par capillarité d'une solution aqueuse de carbonate

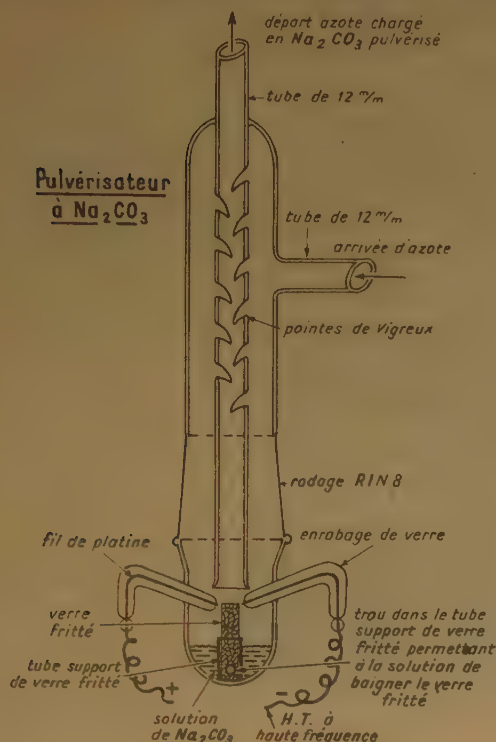


Fig. 4

de sodium. Il se forme un brouillard chargé de sodium qui est recueilli par le tube central; les plus grosses vésicules de solution sont arrêtées par des pointes de

c) Méthode optique de mesure.

Pour mesurer la température de décomposition stationnaire du mélange de vapeur d'eau et d'hydrazine, la méthode classique de Fery conduit à superposer dans un même plan, à la fois la source colorée dont on veut relever la température et l'image d'une source étalon : celle du ruban de tungstène d'une lampe.

Le dispositif réalisé (fig. 5 et 6) est le suivant : le première lentille L_1, donne du ruban de tungstène Λ, de la lampe, une image réelle Λ', qui devient objet virtuel pour L_2, qui en donne en Λ'' une image réelle où nous placerons la source à mesurer.

En L_3, image de L_1, par rapport à L_2, nous plaçons une lentille diaphragmée par D, et qui de Λ'' donne sur la fente Φ du spectroscope une image réelle Λ'''. Le diamètre de D est calculé de façon que le faisceau pénétrant par la fente du collimateur en couvre pas entièrement la lentille de celui-ci. Considérons D', image de D par rapport à L_2 D' limite le faisceau utile de Λ'.

L'ensemble du montage a été calculé de façon à opérer avec le minimum d'aberrations chromatiques et géométriques dans les conditions classiques et connues de telles déterminations ([6]).

L'appreil dispersif employé est un spectroscope et deux prismes de luminosité et dispersion moyennes.

d) Le circuit d'alimentation et de contrôle de la lampe.

Le circuit d'alimentation comprend successivement et en série : la lampe — un interrupteur — un rhéostat — une résistance étalon d'1/1000 d'ohm — une batterie d'accumulateurs au plomb de 200 AH, 6 volts. On contrôle l'intensité en mesurant la différence de potentiel aux bornes de la résistance étalon,

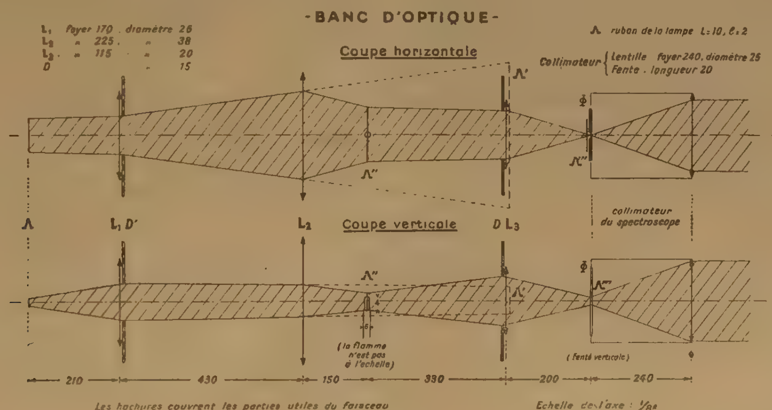


Fig. 5

Vigreux. Son débit est réglé par celui du courant d'azote porteur lui-même fixé avec précision à l'aide d'une microvanne précédée d'un détendeur et suivie d'un débitmètre.

au moyen d'un dispositif potentiométrique étalon de très grande précision (*).

(*) Pont potentiométrique AOIP type P_{12} muni d'une pile étalon AOIP : 1,0188 ± 0,001 % volt.

IV. — DISCUSSION ET INTERPRÉTATION D'UNE MESURE

a) Influence du débit d'azote.

Comme il a été indiqué précédemment, on élimine l'influence du courant d'azote porteur en faisant varier d'une façon connue, le débit d'azote tout en maintenant constant celui d'hydrazine, puis on trace la courbe : température — débit d'azote. L'expérience montre que cette courbe est pratiquement une droite. On extrapole pour la valeur O du débit d'azote ce qui donne la température vraie. La linéarité de la variation des températures en fonction des quantités d'azote ajoutées, justifie la validité de cette extrapolation. Ce fait s'accorde bien d'ailleurs avec une non participation de l'azote au mécanisme propre de dissociation de l'hydrazine.

D'autre part, pour une solution d'hydrazine de titre donné et dans les mêmes conditions, nous avons fait une série de mesures avec de l'argon ou bien de l'azote. Les résultats pratiquement identiques obtenus confirment que la nature chimique de l'azote n'intervient pas au cours de la décomposition de l'hydrazine.

b) Il eut été souhaitable d'essayer de déterminer une température de renversement de raies avec d'autres métaux que le sodium; ce qui aurait permis de se rendre compte s'il y avait bien équilibre thermique entre le phénomène étudié et les atomes étrangers introduits dans celui-ci. Malheureusement la température de la flamme de décomposition de l'hydrazine s'est avérée trop faible, pour exciter les radiations de Li, Rb ou Cs et nous avons donc été obligés de nous limiter à l'utilisation du sodium.

c) Étalonnage de la source de référence.

La source de référence (*) a été étalonnée avant chaque mesure avec un pyromètre à disparition de filament pour éliminer le noircissement possible de l'ampoule. Cet étalonnage a été fait au centre du filament (*) à ± 5°C près : précision de lecture du pyromètre. Seules, les lentilles L_1 et L_2 sont conservées au cours de cette vérification pour éliminer les corrections dues à leurs absorptions respectives.

D'autre part, la mesure de l'inversion est faite pour le doublet D du sodium (5893 Å), tandis que l'étalonnage de la lampe est fait à 6 550 Å. Il nous faut donc tenir compte de la variation du pouvoir émissif du tungstène pour ces deux longueurs d'onde. En conséquence, nous modifions les températures lues : en effet, le renversement des raies étant apprécié à 5 893 Å, nous devons considérer la température de brillance de la lampe pour cette longueur d'onde, comme étant la référence exacte. Les corrections à faire ont été calculées par BARRET (6) et nous les avons étendues par extrapolation au domaine de température qui nous intéresse.



Fig. 6

d) Correction due à l'absorption d'une face de quartz.

La nécessité de soustraire la décomposition stationnaire de l'hydrazine à l'oxygène atmosphérique pour éviter que la décomposition de l'hydrate ne soit entourée d'une flamme de diffusion, conduit à introduire une cheminée ou cache flamme sur le trajet des faisceaux optiques. Cette cheminée est donc munie de deux faces planes parallèles de quartz (fig. 2 et 3) qui possèdent naturellement une absorption propre dont il faut tenir compte. Celle de la 2e face (côté spectroscope) n'intervient pas, car elle absorbe également les rayons provenant et de la lampe et de la flamme. Ainsi ne tenons-nous compte que de la première.

Dans ce qui suit, nous considérons toujours la lampe à ruban de tungstène comme vue à travers L_1 et L_2.

(*) Lampe Philips type 6002 E.

(*) Pyromètre Ribaud (Jobin et Yvon).

Soient f_l et f_s les faces de quartz f_l côté lampe, f_s côté spectroscope par rapport à la flamme. Nous allons déterminer la température de brillance de l'image du ruban en fonction de la température de brillance de la lampe avec et sans interposition de f_l et f_s.

Soient :

λ : la longueur d'onde moyenne pour laquelle est réglé le pyromètre à disparition de filament.

$B(\lambda, T_1)$ la brillance de la lampe sans cache flamme.

$B(\lambda, T_2)$ la brillance de la lampe avec interposition du cache flamme.

$B(\lambda, T)$ la brillance de la lampe en A'', celle qui nous intéresse.

$a_{(\lambda)}$ le coefficient d'absorption d'une face de quartz.

T_1 et T_2 sont les températures de brillance déterminées par lecture du pyromètre.

Nous avons

$$\text{(A)} \qquad B(\lambda, T_2) = a^2_{(\lambda)} B(\lambda, T_1)$$

de même :

$$\text{(B)} \qquad B(\lambda, T) = a(\lambda) B(\lambda, T_1)$$

La formule de Wien donne :

$$B_{(\lambda, T)} = C\lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$$

que nous écrirons :

$$\text{(C)} \qquad B(\lambda, T) = \alpha e^{-\frac{b}{T}}$$

En considérant (A), nous avons :

$$B(\lambda, T_1) - B(\lambda, T_2) = (1 - a^2_{(\lambda)}) B(\lambda, T_1)$$

d'où :

$$a(\lambda) = \sqrt{\frac{B(\lambda, T_2)}{B(\lambda, T_1)}}$$

en faisant intervenir (C) nous pouvons écrire :

$$a_{(\lambda)} = \sqrt{\frac{\alpha e^{-\frac{b}{T_2}}}{\alpha e^{-\frac{b}{T_1}}}} = \sqrt{e^{-\frac{b}{T_2} + \frac{b}{T_1}}} = e^{\frac{b}{2} \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}}$$

Portons dans (B) ce qui donne :

$$e^{-\frac{b}{T}} = e^{\frac{b}{2} \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} - \frac{b}{T_1}} = e$$

équivalent à

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{2} \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}$$

Comme $T_1 - T_2 = \Delta T$ est de l'ordre de $T/100$, nous écrirons :

$$T = \frac{T_1^2}{T_1 + \frac{\Delta T}{2}} = T_1 - 1/2 \Delta T$$

d'où $T = T_1 - 1/2 \ \Delta T$.

Nous évaluons le ΔT au début et à la fin d'une mesure et prenons la moyenne de ces deux mesures qui, en général, sont peu différentes. $1/2 \ \Delta T$ est de l'ordre de 10 à 15°C. Nous corrigeons alors chaque point de la courbe température — débit d'azote, en conséquence.

V. — RÉSULTATS

Nous avons limité notre étude au domaine de concentrations comprises entre 60 % — 82,5 % en hydrazine. La limite inférieure est due à la difficulté de stabiliser une flamme de décomposition pour un produit peu riche en N_2H_4, et la limite supérieure à la grande vitesse de propagation du phénomène : cela amène des « flash bask » violents dans la partie inférieure du brûleur. Ces derniers prennent même des allures violentes, mais en aucun cas explosives.

Des indéterminations dues aux divers facteurs précédemment exposés ainsi que de la difficulté de saisir le renversement lui-même de la raie du sodium, résulte une indétermination finale sur l'appréciation de la température pour une concentration donnée. Nous avons déterminé celle-ci en faisant plusieurs fois la mesure complète de la température à une concentration ; par exemple pour l'hydrazine, ayant une concentration de 77,5 %, les résultats obtenus sont condensés dans le tableau II.

TABLEAU II.

N° des essais	Température trouvée	Moyenne des essais	Ecarts avec la température moyenne
1	1323		— 25
2	1373		+ 25
3	1348	(1348)	0
4	1363		+ 25
5	1333		— 15

Nous prendrons donc comme valeur de T : 1348 ± 25°, cette incertitude ($\Delta T = \pm 25°$) étant d'ailleurs la valeur couramment admise dans de telles déterminations par d'autres expérimentateurs [7]. En d'autres termes, pour chaque concentration la température est déterminée à 2 % près, qui sera

la précision attachée à chaque point du tableau récapitulatif suivant (Tableau III).

Tableau III.

Concentration % N_2H_4 poids	Températures expérimentalement déterminées
60	1 134
63	1 159
65	1 185
67,5	1 200
70	1 245
71	1 261
72	1 302
72,5	1 287
74	1 302
75	1 348
77,5	1 348
79,5	1 373
80	1 424
82.5	1 395

La considération de la courbe tracée d'après ce tableau permet de limiter encore l'erreur. En effet, si on considère pour plusieurs concentrations la température expérimentalement déterminée et qu'on la compare à la valeur lue sur le diagramme (fig. 7), l'écart ne dépasse pas pour la plupart, une quinzaine de degrés en plus ou en moins (sauf pour les deux

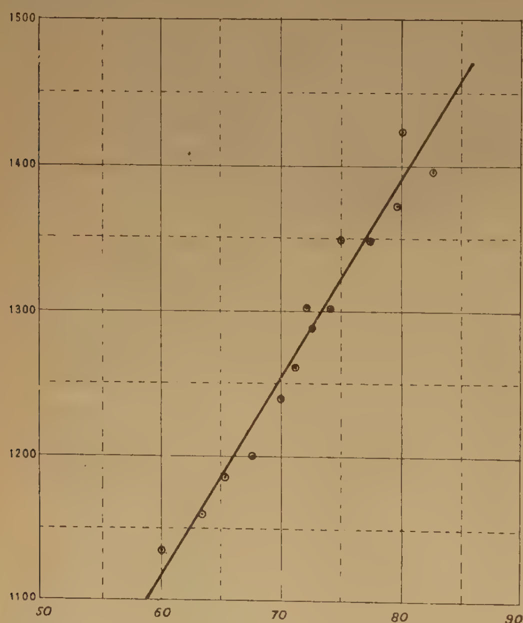


Fig. 7.

dernières mesures au dessus de 80 % sur lesquelles nous reviendrons plus loin). Le tracé de la droite s'appuie, en effet, non seulement sur la détermination d'une première moyenne pour chaque point issue d'un petit nombre d'expériences, mais sur toute une série de déterminations pour différentes valeurs des mélanges d'hydrazine et d'eau. La dispersion des points expérimentaux est en partie, compensée par la rectification imposée par le tracée de la droite. Une mesure déduite de la lecture de ce diagramme est donc plus exacte que celle que l'on peut extraire du tableau III. L'incertitude supérieure est en tous les cas plus faible, de l'ordre au plus de : ± 20°C en prenant parmi toutes nos déterminations le point le plus aberrant (en dessous de la concentration de 80 %).

Cette interpolation donne une température de :

$$1\,180^\circ \pm 20^\circ C$$

pour l'hydrate (64,5 %) dont la vapeur a été préchauffée (comme il a été dit précédemment) à environ 120°C.

Au-dessus de 80 % la vitesse de décomposition de l'hydrazine qui n'est plus inhibée par assez de vapeur d'eau, devient très rapide et rend les mesures plus pénibles; le préchauffage devient moins régulier et plus difficilement évaluable par suite de la petitesse du tube d'évacuation des gaz. Aussi les déterminations expérimentales sont-elles plus dispersées que dans les autres cas et les avons-nous dissociées des autres.

VI. — CONCLUSIONS

1. — De la linéarité de la courbe représentant les variations de la température de décomposition des mélanges vapeur d'eau et d'hydrazine en fonction de la teneur en hydrazine de ces mélanges, on peut d'abord conclure que la vapeur d'eau n'agirait sur la décomposition elle-même de l'hydrazine que comme un simple diluant, au même titre que l'azote ou l'argon employé dans la détermination par extrapolation de la température de décomposition d'un mélange bien déterminé. L'influence de ces divers diluants, vapeur d'eau, azote ou argon, fait, dans un cas comme dans l'autre, proportionnellement décroître la température mesurée avec la concentration du produit introduit; il y a tout lieu de croire que le mécanisme de l'action de la vapeur est le même que celui de l'argon en particulier; la vapeur d'eau formerait avec l'hydrazine un simple mélange; il n'y aurait pas d'addition moléculaire de l'un de ces produits sur l'autre comme à l'état liquide. Cette conclusion serait donc en parfait accord avec les conclusions généralement admises à cet endroit (indépendance totale de N_2H_4 et de H_2O en phase vapeur [8]).

2. — De la confrontation de nos résultats expérimentaux avec les températures calculées par MURRAY et HALL (1) à partir de dissociations supposées s'effectuer :



$$N_2H_4 \rightarrow NH_3 + 1/2N_2 + 1/2H_2 \qquad (I)$$

soit suivant :



$$N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2 \qquad (II)$$

se dégagent deux conclusions :

a) Nos valeurs expérimentales bien supérieures à les leurs propres, comme il fallait s'y attendre d'ailleurs, sont comprises entre les résultats théoriques correspondant à ces deux dissociations.

b) Elles sont, de beaucoup, plus voisines de celles obtenues à partir du schéma I, que de celles obtenues à partir de l'équation II. Il n'y a pas cependant un accord complet et l'écart est de l'ordre d'une quarantaine de degrés en moyenne, pour les concentrations où nous avons opéré.

Nos déterminations sembleraient donc favoriser le bilan correspondant à la décomposition suivant le schéma I sans affirmer que celui-ci correspond rigoureusement à la réalité; ce schéma de dissociation demanderait donc pour cette raison a être vérifié et il se peut qu'une partie de l'hydrazine soit dissociée suivant I et une autre partie suivant le schéma II.

BIBLIOGRAPHIE

(1) MURRAY et HALL. — *Trans. Far. Soc.* Vol. XL VII-1951, p. 743.

(2) G. RIBAUD. — Technique Moderne. 15 Av. 1939. Températures de flamme. Conférences d'Actualités Scientifiques et Industrielles. Avril 1930.

(3) A. G. GAYDON et H. G. WOLFHARD. — *Proc. Roy. Soc.* (A), 1951, 1, 205, 118.

(4) G. PANNETIER et F. GUEDENEY. — *C. R.*, 1954, 238-899, 900.

(5) P. BARRET. — Brevet n° 1007652; U.S.A. 2658169.

(6) P. BARRET. — *Th. Sc. Phys.*, Paris, 1952. Série A 2496 n° 3368.

(7) A. G. GAYDON et H. G. WOLFHARD. — *Flame.* Chapman and Hall Ltd 1954.

(8) J. E. TROYAN. — *Ind and Eng. Chemistry*, Vol. 45 n° 12, déc. 53 p. 2 608.

CALCUL DE L'ABAISSEMENT DU POINT DE CONGÉLATION D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'UN ÉLECTROLYTE PARTIELLEMENT IONISÉ

par Yves DOUCET

[*Faculté des Sciences de Dijon.*]

(*Manuscrit reçu le* 13.7.55.)

SOMMAIRE

On établit la formule suivante qui donne l'abaissement θ du point de congélation d'une solution aqueuse de concentration c moles/litre, lorsque le coefficient d'ionisation est α, le nombre d'ions de la molécule ν, leur valence z_1 et z_2 et σ un coefficient qui dépend de la force ionique et du rayon moyen d'hydratation des ions. Une table numérique donne les valeurs de σ pour des rayons de 2 à 7 Å.

$$\frac{\theta}{c} = 1{,}858[1 + (\nu - 1)\alpha - 0{,}375\nu\alpha z_1 z_2\sqrt{\mu}\,.\,\sigma], \qquad \mu = \frac{1}{2} z_1 z_2 \nu\alpha c$$

On donne aussi une formule pour un sel de type II-I qui se dissocie en deux étapes avec les coefficients d'ionisation α et β.

La température d'équilibre entre les phases solide et liquide d'une *solution idéale* est bien connue dans toute l'étendue des concentrations, c'est-à-dire depuis les solutions diluées jusqu'à la formation de l'eutectique. De telles solutions existent pour certains composés organiques et aussi pour des sels fondus totalement dissociés [1]. La formule est

$$LnN_1 = \frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta C}{R}\left(\frac{T_0 - T}{T} + Ln\frac{T}{T_0}\right)$$

N_1 fraction molaire du solvant, L chaleur molaire de fusion du solvant pur à sa température de fusion normale T_0, ΔC différence des chaleurs spécifiques molaires moyennes du liquide et du solide dans l'intervalle de température $(T_0 - T)$, R constante molaire des gaz parfaits.

Pour des *solutions organiques* non idéales, on ne connaît avec précision, que la tangente à l'origine $(c = 0)$ à la courbe cryométrique $\frac{\theta}{c} = f(c)$, où $\theta = T_0 - T$ est l'abaissement de température pour la concentration c exprimée en moles pour 1 000 cm³ de solvant. Le développement en série de la formule précédente conduit, en effet, à

$$\frac{\theta}{c} = \lambda\left[1 - \left(\frac{M_1}{2000} + \frac{\lambda}{T_0}\right)c + \frac{M_1}{1000}\left(\frac{M_1}{3000} + \frac{\lambda}{T_0}\right)c^2 + \cdots\right]$$

La constante λ est l'abaissement molaire limite ou constante cryométrique du solvant dont la masse molaire est M_1 [2].

La pente de la tangente au point $c = 0$ est toujours faible. En solution aqueuse elle est pratiquement nulle. La valeur théorique est $-0{,}016\,\lambda$ soit $-0{,}03$. Aussi les solutions aqueuses de composés organiques non ionisables présentent-elles une courbe cryométrique qui tangente la « droite de Raoult » aux erreurs expérimentales près.

Pour les *solutions d'électrolytes* on ne connaît plus, en général, que la valeur limite à l'origine. On sait, depuis Arrhénius que, pour tous les électrolytes formés de ν ions, l'abaissement molaire limite est toujours $\nu\lambda$.

$$\lim_{c \to 0}\left(\frac{\theta}{c}\right) = \nu\lambda$$

La pente à l'origine en solution aqueuse, n'est pas $-0{,}016\,\nu\lambda$. Elle dépend d'au moins trois facteurs :

a) la dissociation partielle qui fait varier le nombre de particules;

b) les forces interioniques qui provoquent aussi la chute de la courbe;

c) les interactions soluté-solvant, la solvatation, la formation de complexe etc... Chaque solution électrolytique présente un cas particulier.

Si le facteur *b*) est négligeable l'électrolyte est typiquement faible, alors la formule provenant du développement en série s'applique dans la limite où les conditions *c*) sont aussi négligeables. Il suffit de multiplier λ par le facteur de Van't Hoff i qui représente le nombre de particules et prend la valeur ν pour $c = 0$.

Si le facteur *b*) est au contraire prédominant l'électrolyte est typiquement fort. La dissociation est totale en ν ions. Soit μ la force ionique en moles/litre et z_1, z_2 les valences des anions et cations, on a pour des solutions aqueuses, d'après DEBYE et HÜCKEL, l'expression suivante de la tangente à l'origine

$$\frac{\theta}{c} = 1{,}858\nu(1 - 0{,}375 z_1 z_2\sqrt{\mu})$$

Nous nous proposons de trouver une formule pour le cas intermédiaire des électrolytes moyennement forts.

Soit un électrolyte se dissociant en ν_1 anions et ν_2 cations suivant la réaction d'équilibre



$$A_{\nu_1}M_{\nu_2} \rightleftharpoons \nu_1 A^{z_1-} + \nu_2 M^{z_2+}$$

Le nombre de particules provoquant l'abaissement cryométrique molaire est

$$i = 1 + (\nu - 1)\alpha$$

et la fraction molaire du solvant devient

$$N = \frac{1000/M_1}{1000/M_1 + ic}$$

Soit f_1 le coefficient d'activité rationnel du solvant. En négligeant le terme en ΔC de l'expression générale on a,

$$Ln \frac{f_1}{1 + \frac{M_1}{1000} ic} = \frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

Envisageons des solutions suffisamment diluées pour se borner aux deux premiers termes du développement en série. Il vient

$$\frac{\theta}{c} = i\lambda\left[1 - \left(\frac{M_1}{2000} + \frac{\lambda}{T_0}\right)ic\right] - \frac{RT_0^2}{L} \cdot \frac{1}{c} Lnf_1$$

Le coefficient f_1 s'obtient à partir des coefficients individuels des ions par la relation de Gibbs-Duhem

$$\frac{1000}{M_1} d(Lnf_1) + \nu_1\alpha c d(Lnf_-) + \nu_2\alpha c d(Lnf_+) = 0$$

Nous ne nous occupons ici que des forces interniques, par conséquent nous faisons égal à l'unité le coefficient d'activité des molécules non dissociées

$$d(Lnf_1) = -\frac{M_1}{1000}\alpha c[\nu_1 d(Lnf_-) + \nu_2 d(Lnf_+)]$$

La définition du coefficient moyen d'activité permet d'écrire

$$d(Lnf_1) = -\frac{M_1}{1000}\nu\alpha c d(Lnf_\pm)$$

ou encore

$$d(Lnf_1) = -\frac{M_1}{1000} \cdot \frac{2\mu}{z_1 z_2} d(Lnf_\pm)$$

en tenant compte de ce que la force ionique s'écrit ici

$$\mu = \frac{1}{2}\nu\alpha c z_1 z_2$$

Prenons pour l'expression de $f_\pm$ la deuxième approximation de DEBYE-HÜCKEL

$$Lnf_\pm = \frac{-Az_1z_2\sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}}$$

Il vient

$$Lnf_1 = \frac{M_1}{1000}\int_0^\mu \frac{A\sqrt{\mu}}{(1 + Ba\sqrt{\mu})^2} d\mu$$

soit

$$Lnf_1 = \frac{M_1}{1000} \cdot \frac{2A}{3} \mu^{\frac{3}{2}} \cdot \sigma'$$

avec

$$\sigma' = \frac{3}{(Ba\sqrt{\mu})^3}\left(1 + Ba\sqrt{\mu} - Ln(1 + Ba\sqrt{\mu})^2 - \frac{1}{1 + Ba\sqrt{\mu}}\right)$$

En solution très diluée, c'est-à-dire pour $(Ba\sqrt{\mu})$ beaucoup plus petit que l'unité, on pourrait se contenter d'un développement, mais la série est alternée et converge lentement. On aurait

$$\sigma' = \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{3n}{n+2}(-Ba\sqrt{\mu})^{n-1}$$

En fin de compte, la courbe cryométrique est

$$\frac{\theta}{c} = \lambda\left[i - \left(\frac{M_1}{2000} + \frac{\lambda}{T_0}\right)i^2 c - \frac{A}{3}\nu\alpha z_1 z_2\sqrt{\mu} \cdot \sigma'\right]$$

En prenant les valeurs des coefficients A et B à 273° K on obtient pour l'eau

$$\frac{\theta}{c} = 1{,}858[1 + (\nu - 1)\alpha - 0{,}375\nu\alpha z_1 z_2\sqrt{\mu} \cdot \sigma']$$

$$\sigma' = 1 - 0{,}846a\sqrt{\mu} + 0{,}189a^2\mu - 0{,}068a^3\mu^{\frac{3}{2}} + \cdots$$

le rayon a étant exprimé en angströms.

Pour un sel binaire de type I-I la formule s'écrit simplement

$$\frac{\theta}{c} = 1{,}858\,(1 + \alpha - 0{,}750\alpha\sqrt{c\alpha} \cdot \sigma')$$

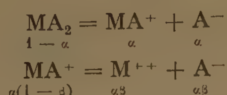
Si le sel est moyennement fort la correction de DEBYE-HÜCKEL n'est pas négligeable. Elle représente l'erreur de Van't Hoff qui ignorait les forces interioniques. Prenons par exemple $\alpha = 0{,}5$ pour $c = 0{,}2$, ce qui correspond à une constante de dissociation de l'ordre de 0,1; on aurait $\frac{\theta}{c} = 2{,}8$ d'après Van't Hoff au lieu de 2,64, ($\sigma' = 0{,}75$), soit une erreur de 6 %. Pour un sel II-II la valeur de Van't Hoff reste la même alors que la force ionique est quatre fois plus grande et que $\frac{\theta}{c}$ tombe à 1,74 ($\sigma' = 0{,}6$), soit un écart dix fois plus grand, 61 %.

La connaissance expérimentale de la courbe cryométrique et le choix d'un paramètre a conventionnel, permettent le calcul du coefficient d'ionisation α par approximations successives, la première des approximations étant précisément celle de Van't Hoff. Si la valeur de a est convenable on doit

trouver une constante de dissociation K réellement constante.

$$K = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} f_+ f_-$$

Si maintenant on envisage un électrolyte du type II-I se dissociant en deux étapes comme l'acétate de cuivre, les formules sont un peu différentes. On a



$$\underset{1-\alpha}{MA_2} = \underset{\alpha}{MA^+} + \underset{\alpha}{A^-}$$

$$\underset{\alpha(1-\beta)}{MA^+} = \underset{\alpha\beta}{M^{++}} + \underset{\alpha\beta}{A^-}$$

Le nombre de particules provoquant l'abaissement cryométrique molaire est

$$i = 1 + \alpha + \alpha\beta$$

On trouve encore

$$Lnf_1 = \frac{M_1}{1000} \cdot \frac{2A}{3} \mu^{\frac{3}{2}} \sigma'$$

mais avec

$$\mu = c\alpha(1 + 2\beta)$$

ce qui conduit, en solution aqueuse, à

$$\frac{\theta}{c} = 1{,}858[1 + \alpha + \alpha\beta - 0{,}750\alpha(1 + 2\beta)\sqrt{c\alpha(1 + 2\beta)} \cdot \sigma']$$

Le calcul des coefficients d'ionisation α et β est encore possible mais avec une hypothèse supplémentaire, soit sur la variation de α (ou β), soit sur la constance des valeurs de K_1 et K_2.

Les formules ci-dessus ne sont valables que s'il n'existe aucune association des molécules dissoutes soit entre elles soit avec celles du solvant ou d'une façon plus générale, si aucun facteur ne vient faire varier le coefficient d'activité des molécules non dissociées, que nous avons pris égal à l'unité. En particulier nous n'avons pas tenu compte explicitement de la solvatation.

Si le paramètre a de DEBYE-HUCKEL était le rayon de l'ion cristallographique on pourrait dire que la formule donnée est relative aux ions « secs ». En réalité il faut ajuster a pour retrouver la courbe expérimentale et la formule en elle-même, ne donne aucune indication à ce sujet.

On sait d'ailleurs que la valeur empirique de a n'a aucun rapport avec le rayon du cristal ionique de chaque élément. Voici une comparaison d'après les Tables de constantes (3). L'unité est l'angström.

H	2,08	I	2,16	HI	5,69
Li	0,60	I	2,16	LiI	5,60
Na	0,95	Br	0,62	NaBr	4,24
Na	0,95	Cl	0,49	NaCl	3,97
Ba	1,35	Br	0,62	BaBr	4,68
Mg	0,65	Bl	0,49	MgCl	5,02

La théorie de EIGEN et WICKE (4) donne à ce paramètre une signification précise en faisant intervenir le volume d'hydratation des ions. De plus elle étend considérablement le domaine d'application de la théorie de DEBYE-HÜCKEL. Mais nous allons nous borner à des forces ioniques plus petites que 0,15 environ, ce qui va nous permettre de simplifier l'expression générale de $Ln\, f_\pm$.

Les auteurs introduisent la quantité Q,

$$Q = \frac{1}{(a\chi')^3}\left[Ln(1 + a\chi') - a\chi' + \frac{(a\chi')^2}{2}\right]$$

En développant le logarithme jusqu'au troisième terme il reste

$$Q = \frac{1}{3}$$

la formule de EIGEN et WICKE devient alors

$$\frac{Lnf_\pm}{-Az_1z_2\sqrt{\mu}} = \frac{\chi}{\chi'}\left(1 - 2nkv\right)\left(\frac{1}{1 + a\chi'} - \frac{2}{3}\right) + \frac{2}{3}\frac{\chi'}{\chi}$$

avec

$$\chi'^2 = \chi^2(1 - nkv)$$

et

$$k = \frac{\Sigma \nu_i z_i}{\Sigma z_i}$$

On verra que, jusqu'aux solutions moyennement concentrées, la quantité nkv reste beaucoup plus petite que l'unité. Ecrivons donc

$$\chi' = \chi\left(1 - \frac{1}{2} nkv\right)$$

Il vient ensuite

$$\frac{Lnf_\pm}{-Az_1z_2\sqrt{\mu}} = \frac{1 - \frac{3}{2}nkv}{1 + a\chi\left(1 - \frac{1}{2}nkv\right)} + \frac{2}{3}nkv$$

ce qui peut se mettre sous la forme approchée

$$Lnf_\pm = \frac{-Az_1z_2\sqrt{\mu}}{1 + a\chi}\left(1 - \frac{5}{6}nkv\right)$$

L'erreur commise, dans le cas défavorable de $\mu = 0{,}15$ et $a = 3$Å, est seulement de 1/1 000 par rapport au calcul complet sans approximation et avec la valeur exacte de Q.

Exprimons nkv en fonction de μ. Le nombre de molécules dissociées est, par centimètre cube de solvant

$$n = \frac{6.10^{23}}{1000} c\alpha$$

Soit $4/3 . \pi a^3$ le volume moyen d'hydratation,

$$nkv = 8\pi a^3 10^{-4} kc\alpha \qquad (a \text{ en Å})$$

La molécule est formée de ν_1 anions de valence z_1 et ν_2 cations de valence z_2.

$$k = 2\frac{\nu_1 z_1}{z_1 + z_2} \qquad 2\mu = cz_1z_2\alpha\nu$$

ce qui donne

$$nkv = C\mu$$

avec

$$C = 32\pi a^3 10^{-4}\frac{1}{(z_1+z_2)^2}$$

On a donc

$$Lnf_{\pm} = \frac{-Az_1z_2\sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}}\left(1 - \frac{5}{6}C\mu\right)$$

et ensuite

$$d(Lnf_1) = \frac{M_1}{1000}\left[\frac{A\sqrt{\mu}}{(1+Ba\sqrt{\mu})^2} - \frac{5}{3}AC\mu^{\frac{3}{2}}X\right]$$

Aux fortes concentrations X est légèrement inférieur à l'unité. Par exemple $X = 0{,}99$ pour $\mu = 0{,}15$. Il ne dépasse pas 1,3 pour $\mu = 0{,}01$. En faisant $X = 1$ on obtient

$$\frac{\theta}{c} = i\lambda - \frac{\lambda}{c}\left(\frac{2}{3}A\mu^{\frac{3}{2}}\sigma' - \frac{2}{3}AC\mu^{\frac{5}{2}}\right)$$

c'est-à-dire,

$$\frac{\theta}{c} = \lambda\left(i - \frac{A}{3}\nu\alpha z_1z_2\sqrt{\mu}\cdot\sigma\right)$$

avec

$$\sigma = \sigma' - C\mu$$

La formule relative à une solution aqueuse d'un sel du type I-I est :

$$\begin{cases} \dfrac{\theta}{c} = 1{,}858(1 + \alpha - 0{,}750\alpha\sqrt{c\alpha}\cdot\sigma) \\ \sigma = \sigma' - 8\pi 10^{-4}a^3c\alpha \end{cases}$$

Un tableau numérique des valeurs de σ est donné ci-dessous pour des forces ioniques allant de 0,01 à 0,20 et pour des rayons de 2 à 7Å.

Envisageons maintenant le cas particulier d'un sel II-I se dissociant en deux étapes avec les coefficients α et β. Le nombre de molécules dissociées par cm³ est $\frac{1}{3}(2\alpha + \alpha\beta)$ parce qu'il faut compter par molécule, $\alpha(1-\beta)$ ions MA^+, $\alpha(1+\beta)$ ions A^- et $\alpha\beta$ ions M^{++}. La constante k vaut 4/3 et la force ionique s'écrit $2\mu = c\alpha(1+2\beta)$. L'expression nkv devient

$$nkv = \frac{64}{9}\pi a^3 10^{-4}\cdot\frac{2+\beta}{1+2\beta}\cdot\mu$$

La fraction, fonction de β, varie de 1 à 2 quand β varie de 1 à zéro. Par suite l'expression reste de l'ordre de

$$nkv = 8\pi a^3 10^{-4}\mu$$

La constante C est ainsi sensiblement celle d'un électrolyte I-I pour lequel le tableau a été calculé.

La courbe cyrométrique est

$$\frac{\theta}{c} = 1{,}858(1 + \alpha + \alpha\beta - 0{,}750\alpha(1+2\beta)\sqrt{c\alpha(1+2\beta}\cdot\sigma)$$

En résumé, on voit sur ces différentes formules que l'allure de la courbe cryométrique est commandée par le facteur de Van't Hoff. En faisant $\sigma = 1$ on corrige ce facteur par un terme qui dépend de la grandeur des forces interioniques suivant la loi-limite de DEBYE-HÜCKEL. En donnant à σ sa valeur, on tient compte de plus de l'encombrement des ions c'est-à-dire qu'on introduit un terme de solvatation.

Le calcul du degré de solvatation peut donc se faire à partir des données cryométriques si on connaît déjà les coefficients de dissociation. Or ils sont quelquefois accessibles par des procédés optiques d'absorp-

Tableau des valeurs de

$$\sigma = \frac{3}{X^3}\left[1 + X - Ln(1+X)^2 - \frac{1}{1+X}\right] - 8\pi 10^{-4}a^3\mu$$

$$X = 0{,}324a\sqrt{\mu}$$

a \ μ	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.125	0.150	0.175	0.200
2	0.90968	0.87590	0.83121	0.79873	0.77371	0.75215	0.72890	0.70897	0.69120	0.67480
3	0.86890	0.82194	0.75560	0.71867	0.68625	0.65860	0.62921	0.60426	0.58223	0.56216
4	0.83042	0.77221	0.69851	0.64721	0.60856	0.57599	0.54160	0.51242	0.48669	0.46478
5	0.79381	0.72533	0.63995	0.58108	0.53684	0.49950	0.45980	0.42603	0.39596	0.36878
6	0.75890	0.68085	0.58439	0.51783	0.46754	0.42479	0.37918	0.33939	0.30377	0.27187
7	0.72505	0.63786	0.53027	0.45541	0.39799	0.34862	0.29489	0.24772	0.20468	0.16540

tion (écart à la loi de Beer), par des mesures de f. e. m. ou par des calculs de conductivités équivalentes. Ces deux dernières méthodes font intervenir l'activité et par conséquent sont fonction de l'hydratation. C'est donc l'emploi simultané de la cryométrie et d'une de ces méthodes qui peut donner à la fois la dissociation et l'hydratation, tout autre facteur d'activité étant négligé.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Y. Doucet et J. A. Le Duc. — *C. R. Ac. Sc.*, 1953, 237, 52.
(2) Y. Doucet. — *Les Aspects modernes de la Cryométrie*, p. 23. Gauthier-Villars édit., 1954.
(3) B. E. Conway. — *Electrochemical Darta.* Édit. Elsevier C° 1952.
(4) M. Eigen et E. Wicke. — *Z. Elec. Ber.*, 1953, 57, p. 319 et *J. phys. Chem.*, 1954, 58, 702.

SUR LA MESURE DE FORTES TENSIONS ANODIQUES EN SOLUTION CONCENTRÉE

par I. EPELBOIN, Ph. BROUILLET et M. FROMENT

[*Laboratoire de Physique (Enseignement). Faculté des Sciences de Paris*]

(*Manuscrit reçu le* 26.7.55.)

I. — INTRODUCTION

Il est bien reconnu que les conceptions thermodynamiques de la tension à l'électrode s'appliquent d'autant mieux que les solutions sont plus diluées (1). Avec les solutions concentrées l'incertitude qui règne sur la valeur des coefficients d'activité des différentes espèces ioniques rend toute détermination théorique assez peu précise; de plus, lorsque l'électrode est le siège d'un courant, la surtension peut atteindre des valeurs considérables et difficilement prévisibles. Avec les solutions très concentrées, toute prévision théorique semble hasardeuse et l'on conçoit que les méthodes expérimentales revêtent, dans de telles conditions, une importance particulière.

Nous étudierons d'abord le cas du *polissage électrolytique* car il nécessite de telles solutions très concentrées, mais les méthodes et les exemples que nous décrirons ne sont pas spécifiques de ce procédé particulier, l'on verra aisément qu'ils pourraient s'appliquer à d'autres conditions d'électrolyse.

L'avantage du polissage électrolytique (2) (3) est de maintenir au cours de l'électrolyse la surface de l'anode parfaitement lisse et reproductible, ce qui permet d'éliminer une variable et facilite l'étude du phénomène de l'électrolyse en solution très concentrée. Dans le cas classique des bains de polissage à base d'ions perchloriques, des méthodes très sensibles telles la diffraction électronique (4) ou la mesure du potentiel de dissolution (5) ont montré qu'après un polissage électrolytique convenable la surface n'était pas recouverte d'une couche étrangère, même avec un métal aussi oxydable que l'aluminium.

Une autre caractéristique du polissage électrolytique est de représenter à l'électrode des phénomènes d'un ordre de grandeur très important, donc plus facilement accessibles à l'expérience. Par exemple nous observons couramment des densités de courant très variables de 0,001 à 1 A/cm² et des tensions très élevées de plusieurs dizaines de volts par rapport à l'électrode au calomel.

Notre étude aura donc pour but d'exposer les méthodes que nous avons utilisées pour identifier les fortes tensions observées; cependant, tout notre travail étant basé sur une certaine conception du mécanisme du polissage électrolytique, nous en ferons au préalable un bref rappel. Nous citerons ensuite à titre d'exemple quelques résultats où la sensibilité de l'appareillage intervient beaucoup moins que le choix convenable de la méthode de mesure.

II. — SUR LE MÉCANISME DU POLISSAGE ÉLECTROLYTIQUE

Sans précautions particulières, la dissolution anodique d'un métal conduit à une surface terne, marquée d'une multitude de lignes et de piqûres. La surface est dite corrodée.

Il est évident que cette corrosion résulte d'une hétérogénéité, ce qui revient à dire que la différence d'énergie de l'ion métal entre le réseau cristallin et la solution n'est pas constante. Cette différence d'énergie moyenne ou énergie d'extraction W peut être calculée (6). On a $W = S + I + H - n\Psi$ où S est la chaleur de sublimation; I la chaleur d'ionisation, H la chaleur d'hydratation, $n\Psi$ l'énergie de retour des électrons dans la phase métallique. Dans les limites des données thermodynamiques, on trouve que l'énergie moyenne d'extraction d'un ion métal du réseau cristallin est de l'ordre de l'électron volt (3). Mais ceci n'est qu'une valeur moyenne car elle peut varier pour un même métal d'un point à l'autre de la surface, selon l'orientation de la face cristalline ou selon les déformations mécaniques du réseau.

Au cours des opérations de dissolution anodique, l'attaque se porte de préférence aux points du réseau où l'énergie de sortie des ions métal est plus faible, ce qui créé une hétérogénéité de dissolution et entraîne la corrosion cristallographique. Par contre, si l'on dispose au voisinage de la surface métallique d'une énergie considérable devant laquelle les différences d'énergie entre les ions métal du réseau sont négligeables, on supprime cette hétérogénéité de dissolution. On réalise alors une condition nécessaire pour aboutir à des surfaces polies. La distinction

essentielle entre corrosion anodique et polissage électrolytique résiderait dans le fait qu'on crée dans ce dernier cas un champ électrique homogène et suffisamment intense pour que les différences d'énergie de sortie entre les ions du réseau métallique soient négligeables.

Si l'on admet la présence de champs électriques très intenses, de l'ordre de 10^6 volts/cm, au voisinage de la surface, on évite la corrosion cristallographique puisque la dissolution ne tient pas compte des différences de position des ions dans le réseau. D'autre part, l'existence d'un champ électrique homogène permet d'expliquer le nivellement des aspérités qui, à première vue, est la caractéristique la plus sensible du polissage électrolytique. En effet on peut concevoir que sous l'influence d'un champ très intense et homogène, la dissolution puisse avoir lieu d'une façon uniforme, c'est-à-dire avec une vitesse égale en tous les points. Alors le profil de la surface se modifie par le seul fait de cette dissolution, car si les aspérités sont dissoutes également sur les côtés et sur les sommets, leur importance diminue et l'on aboutit pour un stade de dissolution convenable à une surface plane (fig. 1). On comprend que le polissage soit

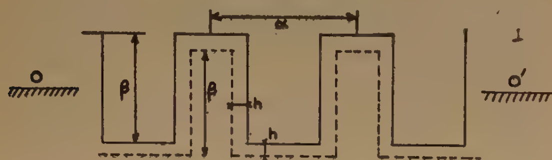


Fig. 1.

Pour expliquer le nivellement des aspérités par rapport à la ligne moyenne OO' il n'est pas nécessaire de supposer une vitesse de dissolution plus grande sur les aspérités que dans les creux. Ce schéma montre, par exemple, que pour une dissolution uniforme $h = \frac{\alpha}{4}$ les aspérités de hauteurs β auraient pratiquement disparu puisque leur épaisseur deviendrait nulle.

d'autant plus facile que la distance α entre deux aspérités est faible par rapport à l'épaisseur h dissoute. Autrement dit, le polissage à l'échelle microscopique précède le polissage à l'échelle macroscopique et c'est bien ce qu'on observe expérimentalement.

Par conséquent, la simple dissolution uniforme (due à un champ homogène et suffisamment intense pour ne pas tenir compte de la structure du métal) assure un effet de nivellement. En pratique d'autres phénomènes contribuent puissamment à ce processus naturel de nivellement. Les variations de résistance électrique (7) et de vitesse de diffusion (8) ont un sens tel qu'elles favorisent une dissolution plus rapide sur les aspérités; par rapport à la dissolution uniforme le nivellement est meilleur ou plus rapide. Il en est de même si l'anode est recouverte d'un film d'origine ionique.

Nous avons montré qu'une condition nécessaire du polissage électrolytique était l'établissement, à la surface de l'électrode, d'un champ électrique très intense, uniformément réparti. Pour obtenir une surface propre et brillante il suffit que l'électrode ne soit pas le siège de phénomènes secondaires, par exemple d'une attaque chimique.

Cette interprétation du polissage électrolytique permet d'expliquer la généralité du procédé. Les caractéristiques chimiques n'intervenant que d'une façon secondaire, on comprend que l'on puisse polir des alliages dont les constituants ont des propriétés chimiques très différentes (9), des oxydes métalliques et des semi conducteurs, dans des conditions très variées (10).

III. — EXEMPLES DE FORTES TENSIONS ANODIQUES EN PRÉSENCE D'IONS ClO_4^-

Dans tous ces exemples, on montre qu'il existe au voisinage de l'anode un champ électrique très élevé. Nous nous proposons de mesurer les tensions anodiques résultant de tels champs électriques. Pour situer le problème prenons l'exemple le plus usuel des solutions à base d'ions perchloriques ClO_4^- et examinons les tensions aux électrodes par les méthodes classiques.

Sur la figure 2 on a représenté les variations du

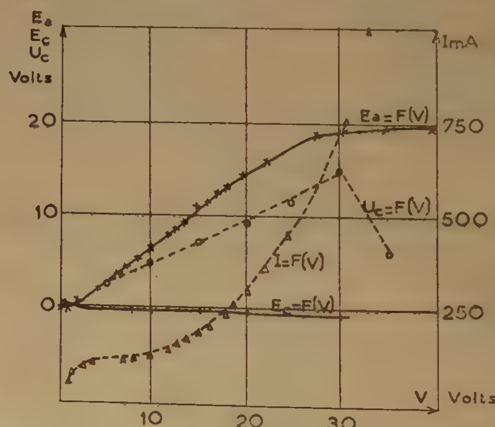


Fig. 2.

Polarisation anodique de l'aluminium ($s = 2{,}8$ cm²) avec une cathode en acier inoxydable de 2 dm² dans la solution à 200 gr. de perchlorate de magnésium par litre d'alcool éthylique.

courant I d'électrolyse en fonction de la tension V appliquée entre les électrodes. L'anode à polir est en aluminium ($s = 2{,}8$ cm²); la cathode ($s = 200$ cm²)

est un cylindre en acier inoxydable disposé autour de l'anode. La solution de polissage contient 200 g de $(ClO_4)_2$ Mg, 2 H_2O dissous dans 1 000 cm³ d'alcool éthylique à 98°.

On voit que la tension mesurée entre les deux électrodes peut atteindre des valeurs élevées, dépassant 30 volts pour une densité de courant convenable. Séparons maintenant les tensions cathodique et anodique à l'aide d'une électrode de référence auxiliaire. Utilisons une sonde de Luggin-Haber par exemple et mesurons la différence de potentiel entre l'électrode et une électrode au calomel saturée. Sur la figure 2 nous avons porté en fonction de la tension V prise entre l'anode et la cathode, les tensions cathodique E_c et anodique E_a ainsi mesurées. La tension cathodique (par rapport à l'électrode au calomel) varie peu : $E_c = -0{,}1$ volt pour $V = 0$ volt. $E_c = -0{,}6$ volt pour $V = 30$ volts. Par contre la tension anodique accuse des variations considérables (fig. 2) : $E_a = -0{,}5$ volt pour $V = 0$ volt. $E_a = +19$ volts pour $V = 30$ volts.

Par conséquent, lors des hautes valeurs de la tension aux bornes qui correspondent à la zone du polissage, *la majeure partie de la différence de potentiel est localisée à l'anode.* Il en est de même dans d'autres cas de polissage et d'oxydation anodiques.

IV. — MÉTHODES D'ÉTUDE DES TENSIONS A L'ANODE

Comment considérer la mesure de cette très forte tension anodique qui peut atteindre plusieurs dizaines de volts, par rapport à l'électrode au calomel? La tension mesurée entre l'anode et l'extrémité du capillaire de Luggin est en réalité une tension globale susceptible de comprendre une tension de diffusion U_d, une chute de tension U_r due aux résistances d'origine ohmique et une tension de contact U_c due à une accumulation d'anions partiellement adsorbés à la surface de l'électrode. Essayons de séparer ces différents termes afin de connaître la tension réelle à l'électrode.

1. — Séparation de la tension de diffusion U_d.

Dans les solutions très concentrées, les produits de la dissolution anodique peuvent s'accumuler à l'électrode pour former une couche distincte de l'ensemble de l'électrolyte. Les variations de tension anodique dues à ces différences de concentrations peuvent être facilement séparées lors de la diffusion des produits anodiques dans la masse de la solution.

L'expérience montre que cette diffusion est lente et qu'après la coupure du courant de polarisation, la couche anodique persiste pendant un temps variant, suivant les cas, de plusieurs dizaines de secondes à quelques minutes. Par contre, on sait que la chute de tension d'origine ohmique et l'accumulation des ions adsorbés disparaissent bien plus rapidement que la couche de diffusion. Pour mesurer la tension de diffusion il suffit donc de relever, après coupure, les lentes évolutions de la tension anodique par rapport à l'électrode au calomel. Cette évolution peut être suivie sur un oscillographe à durée de balayage très lent ou plus simplement sur un voltmètre électronique à lecture directe.

2. — Séparation de la tension d'origine ohmique.

Lorsqu'on mesure la tension à l'électrode à l'aide d'un capillaire de Luggin-Haber, il est nécessaire que l'extrémité de la sonde débouche à une certaine distance de la surface métallique. En effet, si le capillaire était parfaitement appliqué contre la surface on mesurerait la tension de l'électrode pour un courant de polarisation nul. En écartant la sonde de la surface métallique, on introduit, lorsque l'électrode est soumise à un courant, un terme de résistance additionnel d'origine ohmique.

Ce terme additionnel est parfaitement connu (11); généralement négligeable en solution diluée, il serait susceptible d'être important dans certaines solutions très concentrées, peu conductrices. De plus, certains auteurs (12) ont supposé que durant le polissage électrolytique, l'anode se recouvrait d'un film solide, par exemple d'oxyde métallique. Ce film pourrait avoir une résistance électrique très élevée, ce qui permettrait d'envisager que les fortes tensions mesurées par la méthode du capillaire soient d'origine ohmique. Il nous est par conséquent indispensable de pouvoir contrôler expérimentalement cette chute ohmique susceptible d'intervenir dans la mesure effectuée à l'aide du capillaire de Luggin-Haber.

a) On peut essayer de mesurer la résistance entre la surface métallique et le plan de l'embouchure de la sonde à l'aide d'un pont d'impédance (13). Mais en réalité cette mesure est délicate car en courant alternatif on n'élimine pas la résistance globale de la couche anodique. Cette résistance varie dans de larges limites, non seulement selon le courant continu d'électrolyse mais aussi selon la fréquence du courant alternatif injecté (14). Or, la résistance intervenant dans la mesure du potentiel devrait correspondre à la résistance de l'interface métal polarisé-solution et pourrait être différente de la résistance en alternatif de la couche anodique globale seule accessible à l'expérience.

b) Un autre procédé consiste à étudier les variations du potentiel en fonction de la distance séparant le capillaire de la surface métallique (15) (11). On pourrait alors penser que l'extrapolation de la

valeur du potentiel pour une distance nulle élimine l'effet de résistance additionnelle. Cependant des études très précises ([16]) effectuées entre électrodes de platine ont montré que la résistance d'une cellule électrolytique admettait une limite non nulle lorsque la distance entre les électrodes tendait vers zéro. D'autre part, il est évident que cette méthode ne peut s'appliquer qu'en l'absence d'un film de recouvrement de l'électrode.

c) La mesure de la résistance effective étant incertaine, il reste la solution de mesurer le potentiel de l'électrode aussitôt après la coupure du courant de polarisation. L'intensité étant nulle, on sera certain d'éliminer toute chute ohmique mais la difficulté de la méthode réside dans la mesure de la tension en un laps de temps très court après la coupure. Un système électronique de coupure adapté par Hickling ([17]) réalise en un temps connu et très court la connexion de la cellule alternativement au circuit de polarisation et au circuit de mesure. Une comparaison de cette méthode avec celle du capillaire a fourni un bon accord surtout pour les faibles densités de courant ([18]). Cette méthode a été très étudiée ces dernières années principalement par Lange et ses collaborateurs ([19]). Mais dans le cas où nous nous plaçons, il est peu probable que l'alimentation de la cellule par un courant haché permette l'établissement des fortes tensions que nous étudions.

d) Une autre méthode de coupure consiste à étudier avec un oscillographe cathodique la décroissance du potentiel en fonction du temps lors d'une coupure brutale du circuit de polarisation. Utilisée par différents auteurs ([20]), cette méthode permet de séparer le terme de chute ohmique qui disparaît instantanément après la coupure.

Ces deux méthodes ne donnent pas de renseignements sur l'évolution du courant lors de la coupure. Si ce fait est de peu d'importance lorsqu'on se maintient dans une gamme étroite de densités de courant, il nous semble par contre préférable d'utiliser l'enregistrement simultané de la tension et du courant dans les cas qui nous occupent où la densité de courant est très variable.

3. Séparation de la tension de contact.

Nous nous proposons d'enregistrer directement sur tube cathodique ([21]) les caractéristiques courant-tension afin de mesurer la tension de contact due à une accumulation d'anions à la surface de l'électrode. La tension prise entre l'anode et l'électrode de référence (fig. 3) est appliquée entre les plaques horizontales X tandis que les plaques verticales Y sont soumises à la tension rI proportionnelle au courant d'électrolyse, r est une résistance variable (de 0 à 50 ohms) montée en série avec la cellule. Le circuit de polarisation comprend, outre l'ampèremètre A, un mécanisme M d'interruption du courant. Celui-ci peut être un interrupteur mécanique, mais le temps de la coupure dépend alors de l'intensité du courant.

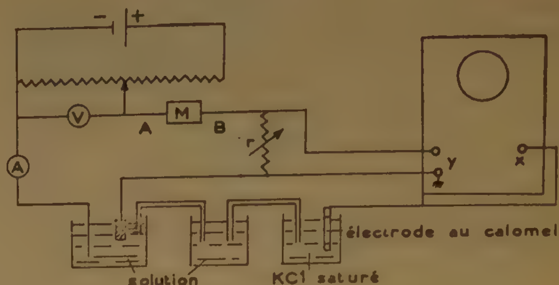


Fig. 3.

Principe de la mesure des tensions anodiques par la méthode de coupure. Les caractéristiques courant et tension anodique sont enregistrées sur l'oscillographe au cours de la coupure du circuit de polarisation, à l'aide du dispositif M indiqué fig. 4.

Nous avons préféré un système électronique dont le schéma est indiqué sur la fig. 4. Pour éviter un courant de fuite à travers la résistance de 2 500 Ω, la masse de l'oscillographe cathodique doit être rigoureusement indépendante de celle du dispositif électronique de coupure de I. L'interrupteur M étant fermé, si l'on fait varier la tension aux bornes de la cellule, le spot lumineux décrit la courbe courant-tension anodique. En effet, à tout instant, les coordonnées du spot sur l'écran de l'oscillographe sont $x = KE_a$ et $y = K'I$ (K et K′ sont des constantes que l'on détermine pour les différents gains d'amplitude par un étalonnage préalable).

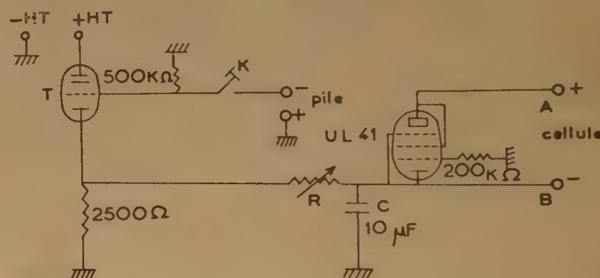


Fig. 4.

Le thyratron T est rendu conducteur par l'ouverture de l'interrupteur K. La tension de la cathode de la pentode s'élève brusquement par rapport à la grille. Cette lampe n'est plus conductrice et le courant d'alimentation de la cellule est coupé. Le temps de coupure est réglé par la résistance R ($0 < R < 10^5$ Ω) qui fait varier la constante de temps RC.

Si dans les conditions définies par le point A (instant zéro de la coupure), on coupe le circuit

à l'aide du dispositif M, le spot revient à l'origine en décrivant une trajectoire A.B.O (fig. 5) que l'on peut photographier grâce à la rémanence de l'écran.

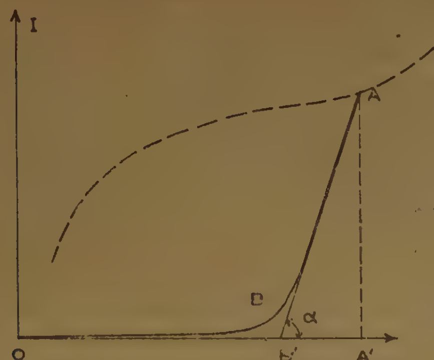


Fig 5.

L'impédance comprise entre l'anode et l'embouchure du capillaire comporte une composante réelle R et précisément nous cherchons à mesurer le produit RI Parmi les différentes composantes de la tension anodique globale E_a, celle qui diminue le plus rapidement avec le courant I durant la coupure est la chute ohmique RI, puisque la constante de temps d'une résistance du type R est particulièrement faible [19]. Par conséquent à la limite, au temps $\tau = 0$ (point A de la fig. 5), on peut considérer que la décroissance du potentiel en fonction du courant est uniquement due à une chute ohmique. On détermine aisément cette chute ohmique en appliquant les lois de Kirchoff aux éléments du montage (fig. 3). On a dans ces conditions :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial I}\right)_{\tau=0} = \frac{R}{\frac{R}{Z}+1}$$

(Z étant la résistance d'entrée de l'amplificateur de l'oscillographe et E la tension mesurée).

Si Z est très grand par rapport à R on peut écrire

$$\left(\frac{\partial E}{\partial I}\right)_{\tau=0} = R$$

Sur la fig. 5, le terme R est représenté par $\frac{1}{\text{tg}\,\alpha}$ (α étant l'angle de la tangente en A à la trajectoire avec l'axe des tensions). La tension due à la chute ohmique RI est alors représentée par AA'/tgα soit A'B'.

Par conséquent parmi les différents termes de la tension anodique globale E_a *(représentée par le segment OA' on a séparé le terme d'origine ohmique RI — représenté par le segment A'B'.*

L'avantage de cette méthode réside dans le fait que la mesure est effectuée à l'instant zéro de la coupure ($\tau = 0$). Il en résulte que la vitesse à laquelle s'opère la coupure n'influence pas, dans certaines limites, la valeur de la pente de la trajectoire au point A. Ceci se comprend si l'on admet, qu'après coupure du courant, la tension de contact reste constante pendant un temps x et que l'on a eu soin de choisir le temps τ de la coupure inférieur à x. Dans ces conditions la trajectoire A B se confond pratiquement avec sa tangente en A (le point B→B'). Dans la plupart des cas étudiés, nous avons vérifié que x est supérieur ou égal à 10^{-2} seconde. Nous avons, en conséquence, choisi les éléments de montage (fig. 4) de façon que le temps de la coupure puisse varier de 10^{-1} à 10^{-3} seconde; couramment nous utilisons des temps de coupure de 10^{-3} seconde. L'emploi de temps de coupure aussi longs montre bien que les tensions que nous mesurons avec cette méthode ne peuvent être attribuées à une résistance d'origine ohmique mais bien à une tension de contact. Quelque soit le mode de polissage ou d'oxydation anodiques, on constate que le potentiel de contact, mesuré par la méthode précitée, constitue très souvent la majeure partie de la tension à l'électrode.

V. — EXEMPLES D'APPLICATION.

Appliquons les méthodes d'étude de la tension de diffusion, du terme de résistance additionnelle et de la tension de contact à l'analyse des fortes tensions précédemment citées.

1. Étude de la tension de diffusion.

La tableau suivant indique, en fonction du temps t écoulé depuis la coupure du courant, l'évolution de la tension anodique exprimée en mv. par rapport à l'électrode au calomel. Ces résultats se rapportent au cas du nickel (e_{Ni}) et de l'aluminium (e_{Al}) polis dans la solution alcoolique de perchlorate de magnésium dont la formule a été déjà citée plus haut.

t	e_{Ni}	e_{Al}
15 s	+ 450	— 942
30 s		— 966
1	+ 10	— 987
2	— 36	— 1025
3	— 40	— 1065
4	— 40	— 1078
5	— 40	— 1052
6	— 40	— 1040
7	— 40	— 1026
8	— 40	— 1018
10	— 40	— 1010
20	— 39	— 920

On voit qu'après la coupure du courant de polarisation, la tension anodique diminue constamment dans le cas d'un métal peu oxydable comme le nickel et ceci en accord avec la formule du potentiel de diffusion d'après Nernst. Par contre, dans le cas d'un métal oxydable comme l'aluminium, on observe un minimum de la tension en fonction du temps. On peut penser que ce minimum est dû aux effets contraires de la diffusion des produits métalliques et de l'apparition d'une pellicule d'oxyde ou d'hydroxyde sur la surface métallique. Si l'échantillon d'aluminium est lavé puis séché, la mesure de sa tension dans le même bain indique des valeurs plus positives (-500 mv). Par conséquent, le maintien de l'échantillon dans la solution ou une exposition à l'air, détermine aussitôt la formation d'un film probablement d'oxyde. L'existence, après coupure du courant de polarisation anodique, d'un minimum de la tension, semble montrer que l'oxydation est postérieure au polissage électrolytique, ce qui permet de penser que le film d'oxyde n'intervient pas dans le processus même du polissage.

Des études systématiques effectuées sur un grand nombre de métaux ont montré que l'évolution de la tension de diffusion était complexe. Mais il est certain que *ces tensions sont toujours faibles (de l'ordre de quelques dizièmes de volts) et négligeables devant la tension anodique globale qui s'élève à plusieurs dizaines de volts.*

2. Élimination de la résistance ohmique.

Pratiquement la méthode des coupures peut être simplifiée dans certains cas, en mesurant la tension anodique, non plus par rapport à l'électrode au calomel, mais par rapport à la cathode, large surface métallique inaltérable. Ceci est justifié dans le cas de la fig. 2 puisque les variations de la tension cathodique sont faibles. D'ailleurs, à la précision (environ 5 %) donnée par le dispositif utilisé, on ne peut déceler lorsqu'il s'agit de tensions de plusieurs dizaines de volts le faible décalage que devrait entraîner le changement d'électrode de référence.

Examinons par cette méthode les fortes tensions anodiques globales E_a mentionnées sur la fig. 2. Sur cette même figure, nous avons porté en fonction de la tension V prise aux bornes, les variations de la tension de contact U_c obtenue après coupure, par conséquent exempte du terme additionnel de chute ohmique. Si l'on compare (fig. 2) cette tension de contact U_c à la tension anodique globale E_a, on voit que dans un large domaine ces deux tensions sont du même ordre de grandeur. *Par conséquent une chute de tension de nature ohmique ne peut expliquer les fortes valeurs de la tension observée.*

3. Étude de la tension de contact.

Si l'on admet que ces fortes tensions anodiques sont créées par l'accumulation d'anions partiellement adsorbés à la surface du métal on peut envisager qu'au fur et à mesure que l'on augmente la tension aux bornes de la cellule, l'accumulation des anions serait plus dense; mais à partir d'une certaine tension, le courant devenant trop intense, cette accumulation serait perturbée. Ceci expliquerait qu'en fonction de la tension appliquée, la tension de contact U_c présente un maximum (fig. 2) tandis que la tension anodique globale E_a continue à croître car pour les grandes intensités les variations de E_a résultent à la fois de la diminution de la tension U_c et de l'augmentation considérable de la tension due à la chute ohmique.

La fig. 6 représente en fonction de l'intensité du courant, les variations de la tension anodique E_a obtenue avec un électrolyte constitué d'un mélange d'anhydride acétique (pureté 98 %) et de 24 % d'acide perchlorique ($d = 1,60$). Si le mélange est utilisé dès sa préparation (courbe 1) il contient très peu d'eau et la tension anodique qui suit pratiquement la tension de contact présente un maximum très élevé (60 volts). Par contre si l'on utilise une solution usagée (courbe 2) la tension anodique n'est que de 29 volts et la tension de contact est beaucoup plus faible. Il s'agit d'un bain qui au cours de l'électrolyse absorbe de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère. D'ailleurs l'évolution de la tension de contact est la même si l'on ajoute de l'eau à un bain neuf.

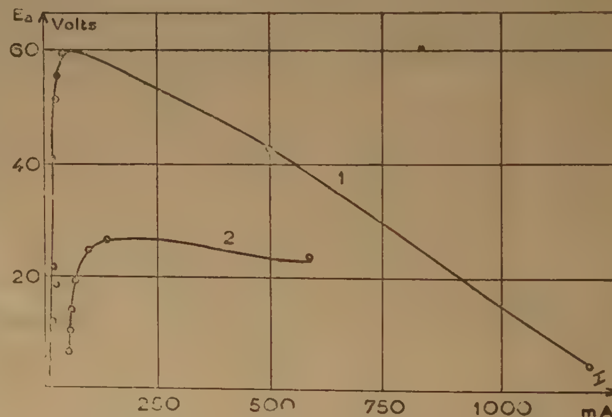


Fig. 6.

Polarisation anodique de l'aluminium ($s = 2$ cm²) dans le mélange anhydride acétique-acide perchlorique à 24 % (1 neuf, 2 vieilli). Représentation de la tension anodique globale E_a en fonction du courant d'électrolyse.

Dans le cas du polissage en présence d'ions phosphoriques, on observe en solution aqueuse (300 cm³ eau par litre de PO_4H_3 $d = 1,71$), des tensions de contact maxima de 2 volts dans le cas du cuivre et de l'ordre de 5 volts dans le cas du zinc. Ces valeurs, plus faibles qu'en présence d'ions ClO_4^- pourraient indiquer un interface métal-solution plus riche

en eau. En effet si l'on utilise une solution alcoolique (375 cm³ PO_4H_3 $d = 1,71$, 625 cm³ d'alcool à 98°) on diminue probablement la teneur en eau de la couche anodique; dans ces conditions on peut obtenir des tensions anodiques plus élevées : 4 volts dans le cas du cuivre et 15 volts dans le cas du zinc (fig. 7).

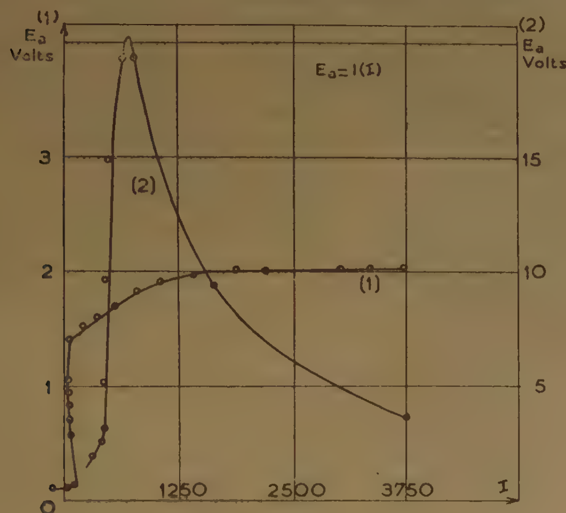


Fig. 7.

Polarisation anodique du cuivre ($s = 0,2$ cm²) dans le mélange PO_4H_3 — eau (1), PO_4H_3 — alcool étylique (I en mA/cm²).

Ainsi la valeur maximum de la tension de contact semble être liée à la teneur en eau de la solution et ceci confirme que le potentiel de contact varie dans le sens contraire à celui de la constante diélectrique [23]. On sait en effet que d'une part la constante diélectrique est d'autant plus faible que le milieu est plus anhydre et que d'autre part au cours du polissage électrolytique la teneur en eau de la couche anodique est proportionnelle à la constante diélectrique de la solution par suite de la diffusion de l'eau [22].

Les fortes tensions mesurées au cours de l'oxydation anodique de métaux très divers sont dues également au potentiel de contact, Ainsi, pendant l'oxydation de Ag dans une solution aqueuse de CNK (20 g/l), la tension de contact varie linéairement avec la tension appliquée et dépasse plusieurs dizaines de volts. Il en est de même dans le cas usuel de l'oxydation de Al dans une solution aqueuse de SO_4H_2.

Un autre facteur qui affecte dans de larges proportions la valeur de la tension anodique maximum est la température. La méthode des coupures se prête particulièrement bien à l'étude des tensions en fonction de la température. Pour ces expériences nous avons utilisé la solution alcoolique de perchlorate de magnésium qui peut être employée de — 75° à + 75°. Au cours du polissage de l'aluminium, la ension cathodique reste faible (inférieure à 2,5 volts) à toute température. Par contre, la tension anodique de contact augmente considérablement lorsque la température diminue et l'on peut atteindre des valeurs de l'ordre de 170 volts pour une température de — 70° C. Les variations de cette tension avec la température permettent de penser que l'accumulation des anions responsables de ces tensions élevées se comporterait comme un semi conducteur. En effet, la fig. 8 montre que le logarithme de la tension anodique maximum varie linéairement avec l'inverse de la température absolue.

Signalons que cette méthode de coupure peut de même être utilisée à température élevée et l'on met ainsi en évidence l'apparition de tensions de contact

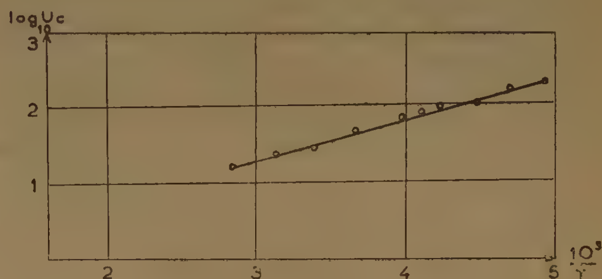


Fig. 8.

Polarisation anodique de l'aluminium dans la solution à 200 gr. de perchlorate de magnésium par litre d'alcool étylique à 98 %. Représentation de la tension de contact maximum en fonction de la température.

au cours de la dissolution anodique des métaux nobles (platine et or) dans les chlorures fondus. Comme avec les solutions aqueuses, la valeur de U_c augmente considérablement lorsque la température diminue.

VII. — CONCLUSION

Nous avons montré que les valeurs élevées de la tension anodique au cours de certains modes de dissolution anodique ne pouvaient être imputés ni à une surtension de diffusion ni à une chute ohmique. En accord avec le mécanisme du polissage électrolytique, il semble que ces fortes tensions seraient dues à l'accumulation au voisinage de l'anode d'anions susceptibles d'être adsorbés à la surface du métal. Ces tensions de contact sont directement liées à la teneur en eau de la solution et probablement à celle de la couche anodique.

Il nous semble que de telles méthodes seraient intéressantes à envisager dans d'autres cas d'électrolyse où l'on rencontre de fortes tensions anodiques, telles la passivation ou l'oxydation anodique. Des coupure de courant nous ont montré, que, dans ces

cas aussi, les fortes tensions observées n'étaient pas d'origine ohmique et que la tension de contact résultante était indépendante dans de larges limites du temps de coupure et pouvait atteindre une valeur très élevée.

Enfin la méthode des coupures permet l'étude de la tension de contact en fonction de la température et les premiers résultats confirment que cette tension est liée à une couche ionique semi conductrice.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Pourbaix. — *Thermodynamiques des solutions aqueuses diluées.* — Représentation graphique du rôle du pH et du potentiel, Paris, 1946.
(2) I. Epelboin. — VI[e] Réunion du C.I.T.C.E. Poitiers, 1954.
(3) Ph. Brouillet. — *Thèse*, Paris, 1955; *Rev. Métaux*, 1955, 355, 141; 1955, 357, 142; 1955, 358, 255.
(4) H. Ræther. — *C. R.*, 1948, 227, 1247;
Halfawy. — *Thèse*, Londres, 1949.
(5) G. Chaudron, P. Lacombe et G. Youssov. — *C. R.*, 1949, 229, 201.
(6) E. Darmois et I. Epelboin. — *C. R.*, 1953, 237, 501; *Bull. Soc. Electr.*, 1954, **42**, 344 IV.
(7) P. A. Jacquet. — *C. R.*, 1936, 202, 402.
(8) W. Elmore. — *J. Appl. Phys.*, 1939, 10, 724.
Wagner. — *J. Electrochem. Soc.*, 1954, 101, 225.
(9) D. Amine. — *Thèse*, Paris, avril 1951.
(10) Ph. Brouillet et I. Epelboin. — *Rev. Métall.*, 1954, 51, 693.
(11) R. Aletti, U. Bertocci, G. Bianchi, G. Guerci, R. Piontelli; G. Poli et G. Senavale. — III[e] Réunion du C.I.T.C.E., Berne 1951, 30.
(12) U. R. Evans et Whitwam. — *J. Electrodepositor's Tech. Soc.*, 1947, 22, 73.
T. P. Hoar et J. A. S. Mowert. — *Nature G.B.*, 1950, 165, 64.
W. J. Tegart et R. G. Vines, — *Rev. Métall.*, 1951, 48, 245.
(13) *a*) S. Barnatt. — *J. Electroch. Soc.*, 1952, 99, 542.
b) G. Kortun et J. Bockris. — *Text. book of Electrochemistry*, 1951, 399.
(14) I. Epelboin et E. Portier. — *Rev. Géné. Electr.*, 1952, 61, 516.
(15) D'après 13 *b*. A. M. Azzam. — *Thèse*, Londres, 1949.
(16) G. Jones et S. M. Christian. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 272.
(17) A. Hickling. — *Trans. Far. Soc.*, 1937, 33, 1540; 1940, 36, 1226.
(18) J. Bockris. — *Trans. Fer. Soc.*, 1947, 43, 417.
(19) G. Falck et E. Lange. — *Z. Naturf*, 1946, I, 338.
E. Nagel et E. Lange. — *Z. Elektrochem.*, 1949, 53, 21.
(20) W. Busing et W. Kauzman. — *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 1129.
S. Schuldiner et R. White. — *J. Electrochem. Soc.* 1950, 97, 433.
(21) I. Epelboin et C. Chalin. — *C. R.*, 1948, 226, 324.
(22) J. Edwards. — *J. Electrochem. Soc.*, 1953, 900, 183 et 223.
(23) I. Epelboin, *J. Chem. Phys.*, 1952, 49, C. 137,

POLYMÉRISATION RADIOCHIMIQUE DE L'ACRYLONITRILE EN SOLUTION ET DISTRIBUTION SPATIALE DES CENTRES ACTIFS PRIMAIRES

par René BENSASSON et Annette PREVOT-BERNAS

Manuscrit reçu le 28/7/55

SOMMAIRE

Nous avons étudié la polymérisation radiochimique de l'acrylonitrile en solution dans l'eau et la diméthylformamide et nous en avons déduit que pour la cinétique de polymérisation la distribution des centres actifs primaires est équivalente à une distribution uniforme.

Dans la plupart des réactions de polymérisation en milieu homogène, la stabilisation des chaînes s'effectue par terminaison mutuelle. Ce mode de terminaison se traduit par une relation cinétique de la forme :

$V = K[C]^{1/2}$ pour une polymérisation catalysée
$V = KI^{1/2}$ pour une polymérisation photo ou radiochimique.

où V désigne la vitesse globale de polymérisation

[C] — la concentration en catalyseur
I — l'intensité de rayonnement.

Cependant la polymérisation de l'acrylonitrile pur, où le polymère formé précipite, conduit à une loi :

$V = K[C]^{0.75}$ pour un amorçage par peroxyde de benzoyle (1)
$V = K[C]^{0.82}$ pour un amorçage par azobisisobutyronitrile (1)
$V = KI^{0.76\text{-}0.79}$ pour un amorçage par rayons γ (2).

Un travail théorique récent parvient d'ailleurs à rendre compte d'une telle loi (3).

Sur la polymérisation de l'acrylonitrile en solution, les seuls résultats cinétiques publiés sont ceux de Evans et coll. (4) et plus récemment de Collinson et Dainton (5). Ces derniers auteurs signalent pour des solutions aqueuses diluées un exposant $n = 0,5$ pour un amorçage photochimique et, pour un amorçage par RX ou γ un exposant de l'intensité qui varie de 0,25 pour de fortes intensités à 0,95 dans le domaine de 3 à 12 r/mn. Ces auteurs considèrent cette valeur élevée de n comme significative d'une distribution inhomogène des centres primaires initiateurs. On pouvait en effet penser *a priori* (6) que si les radicaux libres initiateurs sont répartis en grappes, la terminaison dans chaque grappe où la concentration locale est élevée, s'effectue par radicaux primaires ce qui conduit à une vitesse indépendante de l'intensité. Pour des intensités faibles, ces volumes individuels ne se recouvrent pas et leur nombre est proportionnel à I si bien qu'on pourrait s'attendre à une vitesse globale de polymérisation proportionnelle à I^1.

Nous avons voulu déterminer si c'est la précipitation du polymère ou bien une répartition non uniforme des centres primaires qui est responsable de la valeur élevée de n et nous avons examiné :

1) si pour de faibles quantités de diluant n était modifié;

2) si nous retrouvions pour une solution aqueuse diluée et une intensité faible la valeur voisine de 1 signalée par Dainton;

3) si en polymérisant l'acrylonitrile en phase homogène on conservait un exposant de 0,8.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET RÉSULTATS

L'acrylonitrile (Péchiney) était distillé 2 fois à la pression atmosphérique ($T_{eb} = 77,5°$ C) puis conservé sur sulfate de sodium anhydre.

La diméthylformamide a été distillée une fois à la pression atmosphérique ($T_{eb} = 151°$ C).

L'eau était tridistillée, les deux dernières distillations s'effectuant à partir de solutions de baryte et de permanganate de potassium.

Le mélange monomère-solvant, à la concentration désirée, était dégazé puis distillé sous vide et les ampoules d'irradiation, surmontées de capillaires, étaient remplies et scellées sous vide.

La progression de la réaction était suivie par dilatométrie dans un thermostat réglé à $20 \pm 0,1°$ C et avec un cathétomètre donnant le 1/20 de mm.

Les irradiations ont été effectuées à l'aide d'une source de radium de 275 mc et d'une source de ^{60}Co

de 25 curies. Les dispositifs d'irradiation ainsi que les mesures dosimétriques ont déjà été décrits en détail([7]). L'utilisation de ces deux sources a permis de couvrir un domaine s'étendant de 0,78 à 470 r/m (intensités recalculées à partir d'un rendement $G_{SO_4Fe^{+++}} = 15{,}5$).

1. Solutions aqueuses d'acrylonitrile à 7 moles % d'eau.

L'acrylonitrile et l'eau ne sont pas miscibles en toutes proportions. A 20° C la solubilité limite de l'eau dans l'acrylonitrile est de 3,1 % en poids soit environ 8 moles d'eau pour 100 moles de solution.

Nous avons travaillé près de cette limite, avec des solutions comportant 7 moles % d'eau. La variation, représentée en coordonnées logarithmiques de la vitesse globale, exprimée en degrés de conversion par 24 h, en fonction de l'intensité du rayonnement en r/mn, est une droite de pente 0,73 environ (fig. 1, courbe 2) c'est-à-dire que si la valeur élevée de l'exposant n est liée au phénomène de précipitation, celui-ci n'est pas sensiblement modifié par l'addition à l'acrylonitrile de 7 m % d'eau.

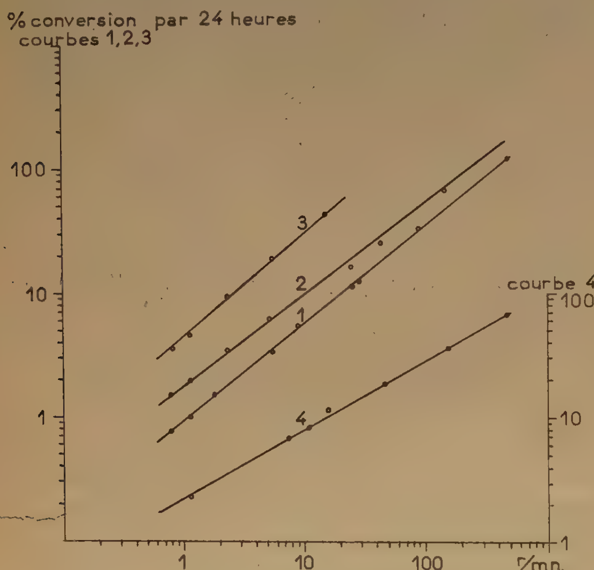


Fig. 1. — % de conversion pour 24 h d'irradiation en fonction de l'intensité du rayonnement (en r/mn).
Courbe 1 : acrylonitrile pur (référence 2).
— 2 : — + 7 m % d'eau.
— 3 : — + 99,2 m % d'eau.
— 4 : — + 70 m % de diméthylformamide.

2. Solutions aqueuses diluées d'acrylonitrile.

Les expériences de Collinson et Dainton ([5]) ont porté sur des solutions aqueuses 0,5 et 0,316 M en acrylonitrile. Pour chacune de ces concentrations, la valeur 0,95 de la pente aux faibles intensités n'était déterminée que par 2 points.

Nous avons repris ces expériences en irradiant une solution 0,435 M d'acrylonitrile dans le domaine 0,8 à 15 r/m c'est-à-dire avec des intensités encore plus faibles que celles utilisées par Dainton et pour lesquelles une hétérogénéité dans la distribution des centres initiateurs devrait affecter encore davantage l'exposant n.

Les résultats obtenus sont traduits par la courbe 3; on voit que les vitesses relatives aux cinq intensités employées correspondent à un exposant $n = 0{,}85$.

3. Solutions d'acrylonitrile dans la diméthylformamide.

On sait que le polyacrylonitrile est soluble dans la diméthylformamide. Des expériences antérieures ([8]) avaient montré que pour des solutions contenant au moins 70 m % de ce solvant le mélange reste transparent si on arrête la réaction au-dessous de 10 % de conversion c'est-à-dire que dans ce domaine la polymérisation ne donne lieu ni à une précipitation ni à un effet de gel. Rappelons que dans ces conditions l'accélération initiale, observée pour l'acrylonitrile pur, disparaît aussi ([8]).

Nous avons donc cherché à déterminer la valeur que prend l'exposant n pour ce système homogène.

On peut voir sur la courbe 4 que la pente obtenue est de l'ordre de 0,55 c'est-à-dire qu'on observe un abaissement très notable de n quand on passe du système précipitant au système homogène, diminution que l'effet de dilution est insuffisant à expliquer.

CONCLUSION

L'obtention d'un exposant 0,75-0,8 pour un amorçage par catalyseur ([1]) laissait prévoir que cette déviation à la loi en $I^{0,5}$ n'était pas liée à une distribution non uniforme des radicaux libres initiateurs. Les résultats rapportés aux paragraphes 2 et 3 nous semblent prouver qu'une répartition inhomogène des centres primaires — si elle existe dans nos conditions de travail — ne se répercute pas dans la cinétique des polymérisations radiochimiques et que, pour celles-ci, la distribution des radicaux est équivalente à une distribution uniforme.

Ce résultat peut être dû — comme cela a déjà été suggéré ([5]) ([9]) — à la longue durée de vie des chaînes pendant laquelle la croissance même de la chaîne équivaut à un transport du centre actif initial.

Par définition la durée de vie de la chaîne est égale au rapport $\overline{DP}/k_p$ [M]

$\overline{DP}$: degré moyen de polymérisation;

k_p : constante de vitesse de la réaction de propagation;

[M] : concentration en monomère.

Dans nos conditions expérimentales où

$$\overline{DP} \simeq 10^4$$
$$k_p \simeq 10 \ (^{3,10}),$$
$$[M] = 15$$

la durée de vie des chaînes serait de l'ordre de 10^2 s ce qui est très long comparativement à la durée de vie présumée des radicaux primaires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. M. Thomas et J. J. Pellon. — *J. Polymer Science*, 1954, XIII, 329.

(2) A. Prévot-Bernas et J. Sebban. — *J. Chim. Phys.*, Sous presse.

(3) J. Durup et M. Magat. — *J. Polymer Science*, Sous presse.

(4) Evans, Santappa et Uri. — *J. Polymer Science*, 1951, 7, 243.

(5) E. Collinson et F. S. Dainton. — *Far. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 212.

(6) F. S. Dainton. — *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1533.

(7) A. Chapiro, J. W. Boag, M. Ebert, et L. H. Gray. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 468.
Chapiro et al. — *Phys. Ra.*, 1953, **14**, 687.

(8) A. Prévot-Bernas. — *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **237**, 1686.

(9) A. Chapiro, A. Prevot-Bernas, M. Magat et J. Sebban. — 1955, 5e Congrès de Chimie-Physique.

(10) Bamford et Jenkins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **A 216** 515.

SUR LA CORRÉLATION ENTRE LES PROPRIÉTÉS TENSIO-ACTIVES ET DIÉLECTRIQUES DES ALCOYLSULFATES DE SODIUM

par Robert WEMELLE

[Faculté des Sciences de Lille. Laboratoire de Radioélectricité générale et Société Courrières Kuhlmann à HARNES.]

(Manuscrit reçu le 30.3.55.*)*

SOMMAIRE

Le comportement dans les champs électriques alternatifs BF et HF de solutions aqueuses d'alcoylsulfates en C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14} (seuls et en mélange) apporte la notion d'une micelle non polarisée. Les relations entre la loi de Stokes et les théories de Mc Bain et Hartley sont discutées.

A côté des propriétés qui les rangent dans la catégorie des corps tensio-actifs, les alcoysulfates de sodium donnent lieu, par mélange entre eux, à des phénomènes de synergisme pour des proportions relatives bien déterminées des constituants.

Partant de ces constatations, nous nous sommes proposés de vérifier :

1° Si les agrégats micellaires sont dus à des forces de cohésion suffisamment puissantes pour que la micelle se comporte, du point de vue diélectrique, comme un individu très différent des ions ou molécules qui lui ont donné naissance. En particulier, la micelle peut-elle être considérée comme un dipôle?

2° S'il existe une corrélation entre le comportement dans les champs électriques alternatifs et la tensio activité d'un alcoylsulfate donné.

3° Si aux points synergiques tensio actifs manifestés par deux alcoylsulfates en mélange correspondent des synergismes diélectriques.

Ces vérifications ont été faites par comparaison d'une part des courbes de pressions superficielles résultant de la différence entre la tension superficielle du solvant (c'est-à-dire l'eau) et la tension superficielle des solutions et, d'autre part, des mesures de permittivité complexe effectuées entre 50Hz et 3 300 MHz sur les alcoylsulfates en C_8, C_{10}, C_{12}, et C_{14}.

L'appareillage a été décrit par ailleurs (1) (2) et nous nous bornerons ici à l'exposé des résultats.

ALCOYLSULFATES ISOLÉS

Les courbes de tensio-activité (figures 1 à 4) font apparaître les 3 régions caractéristiques des solutions tensio-actives : tout d'abord une région où la pression superficielle évolue peu en fonction de la concentration et qui correspond à des pressions faibles pour des concentrations elles-mêmes faibles. Ensuite un intervalle de concentrations dans lequel les pressions s'élèvent brusquement pour aboutir à la zone finale où les courbes marquent à nouveau une évolution lente des propriétés.

Les courbes relatives aux quatre sulfates étudiés ne diffèrent que par les concentrations (dites critiques) auxquelles se produisent les exaltations de pressions superficielles et les auteurs ayant étudié ces exaltations définissent comme concentration critique de formation de micelle la concentration pour laquelle débute la zone de tensio-activité maximum.

Les courbes montrent qu'il y a, en fait, une zone critique d'autant plus étalée que la chaîne est plus courte, et en définissant, arbitrairement d'ailleurs, la zone critique comme celle comprise entre les deux concentrations correspondant aux points d'intersections des tangentes aux trois régions déterminées par les courbes, on peut établir le tableau ci-dessous qui montre indiscutablement une réduction de la zone critique lorsque la longueur de chaîne croît :

	Concentrations en millimoles/litre	
	C_0	C_1
n-octyl sulfate	17	155
n-décyl sulfate	4,3	34
n-dodécyl sulfate	2,3	8,6
n-tétradécyl sulfate	0,22	2,12

Si les concentrations critiques varient de façon sensible avec la longueur de chaîne, les régions supérieures des courbes semblent tendre toutes vers une limite commune, comme le montre le tableau ci-

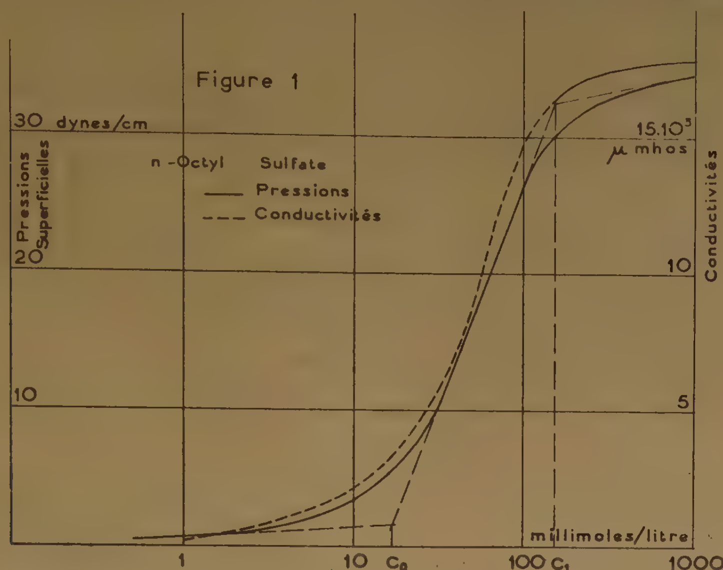
dessous qui donne la valeur limite, extrapolée graphiquement, du maximum de pression :

n-octyl-sulfate	35,8 dynes/cm
n-décyl sulfate	34,5 —
n-dodécyl sulfate	35,4 —
n-tétradécyl sulfate...........	34,6 —

aux conductances de la cellule de mesures, chiffrées en micromhos, après déduction de la conductance de cette cellule remplie d'eau.

Si les pressions superficielles tendent vers une limite commune, il n'en est pas de même pour les conductances dont les valeurs limites décroissent très fortement lorsqu'on passe de la chaîne en C_8 à celle en C_{10}, puis en C_{12} et en C_{14}. Ces variations sont mises en évidence ci-dessous :

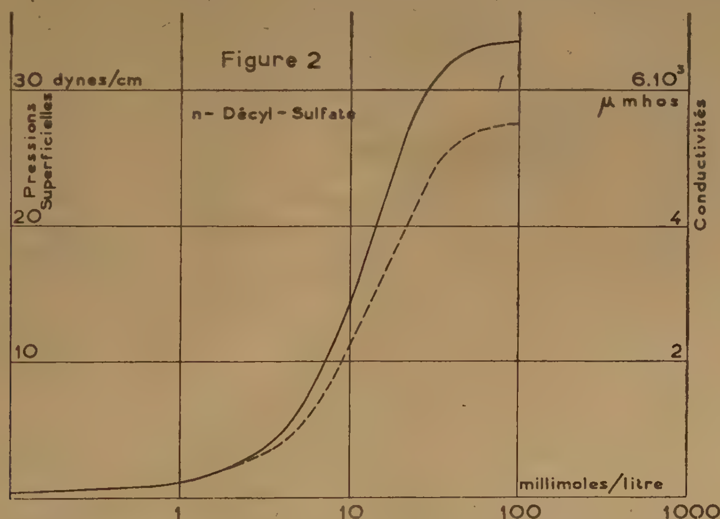
C_8	17 800 micromhos
C_{10}	5 500 —
C_{12}	2 100 —
C_{14}	395 —



Les résultats concernant les facteurs de pertes sont à considérer non seulement en fonction de la concentration, mais aussi en fonction de la fréquence utilisée.

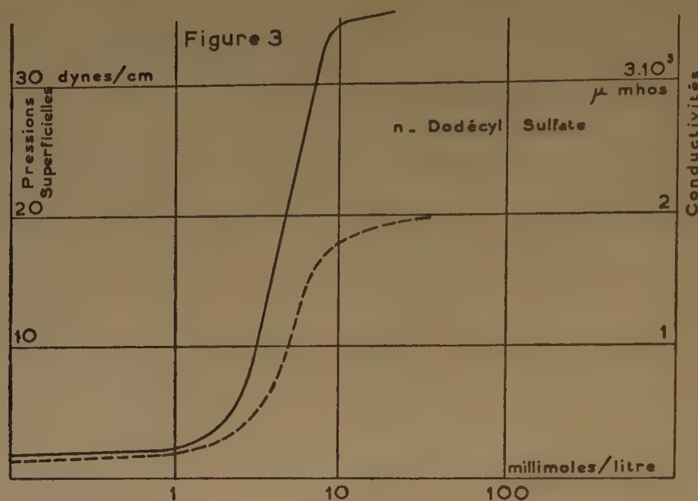
Le résultat essentiel réside dans le fait que, pour une concentration déterminée d'un alcoylsulfate donné, *la conductivité est indépendante de la fréquence.*

Examinés en fonction de la concentration, les résultats se traduisent par des courbes tout à fait analogues à celles qui expriment les pressions superficielles. Les ordonnées des figures 1 à 4 sont relatives



Il importe cependant de ne pas dissocier l'observation de ces valeurs des concentrations pour lesquelles elles sont atteintes.

On peut constater en effet que, dans la zone des concentrations communes aux quatre chaînes, on



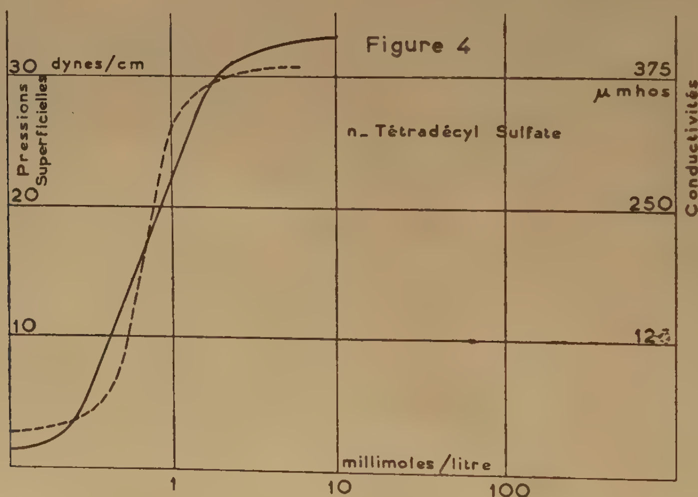
retrouve sensiblement les mêmes valeurs de conductance pour des concentrations identiques.

MÉLANGES BINAIRES

L'existence des phénomènes tensio-actifs synergiques trouve sa démonstration dans les figures 5 et 6 relatives aux systèmes C_{10}-C_{12} et C_{12}-C_{14}.

Pour le mélange à proportions moléculaires égales l'activité est maximum, alors que les mélanges en proportions 3-1, répartis symétriquement par rapport au précédent, présentent une activité minimum. En outre, dans la région du diagramme correspondant aux mélanges riches en C_{10}, un autre point synergique apparaît pour une teneur de 90 % C_{10}.

Le système C_{12}-C_{14} présente une allure analogue, mais ne comporte que trois points d'activité particulière : le mélange en proportions 1-1 (maximum) et les deux mélanges en proportions 3-1 (minima).

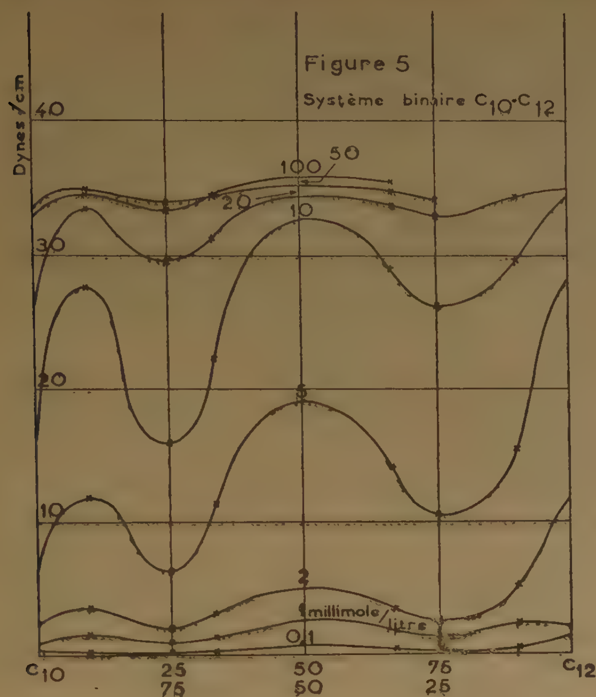


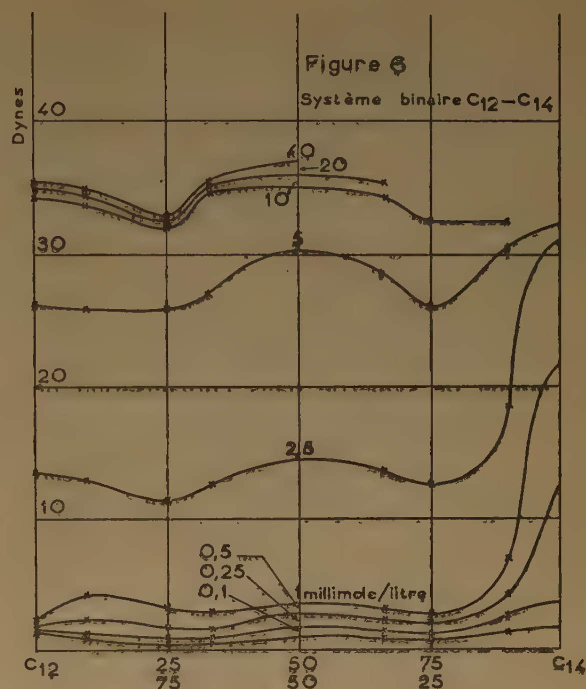
Dans ces graphiques les compositions des mélanges ne sont pas exprimées pondéralement, mais en proportions moléculaires.

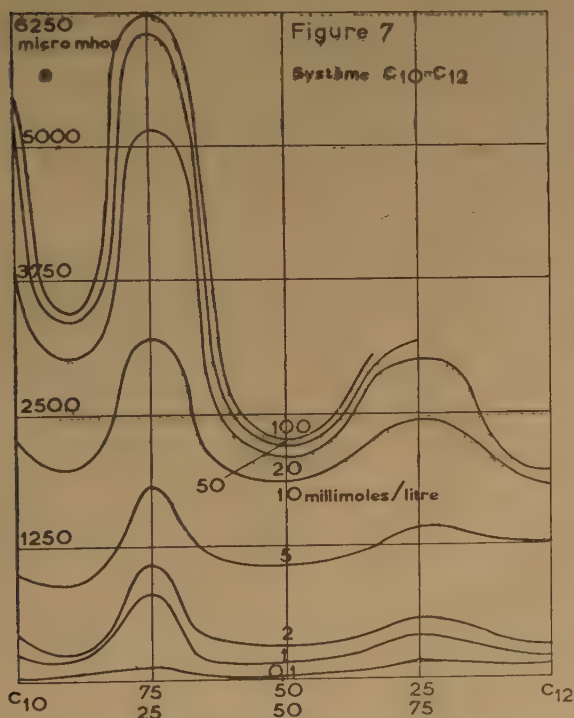
On rencontre dans le premier de ces systèmes deux minima et deux maxima.

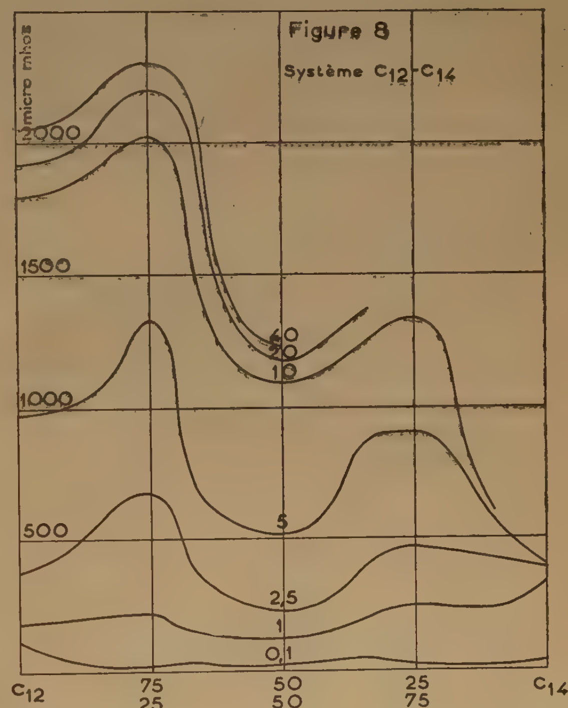
On constate que la limite asymptotique admise pour les chaînes isolées est ici en défaut et le mélange à proportions moléculaires égales se présente donc bien comme le mélange optimum de chaque système examiné du point de vue de la tensio activité.

Les variations présentées par les courbes de pressions superficielles des mélanges binaires ont, dans les courbes de conductivité, une amplitude beaucoup plus grande et, fait plus remarquable encore, de sens opposé : à *un maximum de pression superficielle correspond un minimum de conductivité et inversement,* ainsi qu'en témoignent les figures 7 et 8.









On constate que les variations relatives sont beaucoup plus importantes dans le système C_{10}-C_{12} que dans le système C_{12}-C_{14}, ce qui peut se mettre

en parallèle avec les plus grands écarts de conductivités des constituants isolés.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Nous avons vu précédemment la constance de la conductivité en fonction de la fréquence. Cette constatation, rapprochée de la théorie de Debye sur la polarisation de la matière, impose l'idée d'une micelle dans laquelle le groupement polaire des molécules est masqué, donc d'une micelle dépourvue de moment électrique permanent. Cette absence de moment électrique constituerait d'une part, une preuve de l'association micellaire et, d'autre part, apporterait une notion de symétrie dans l'organisation de la micelle.

Toutefois, une telle conclusion ne doit être formulée qu'avec certaines réserves. En effet, l'association des ions ou des molécules doit conduire à des particules de dimensions très importantes par rapport à l'échelle moléculaire et il n'est pas exclu que la fréquence critique de Debye pour des particules de ce genre soit inférieure à la plus basse fréquence que nous avons utilisée (50 Hz). Mais l'exploration de fréquences de quelques cycles par seconde et, à fortiori, de fractions de cycle, n'était pas possible avec le matériel dont nous disposions.

On ne retiendra donc qu'une présomption de non polarité de la micelle, en attendant les résultats que pourrait apporter un examen aux très basses fréquences.

Une certaine importance doit être attachée au parallélisme de comportement entre les faibles concentrations et les concentrations correspondant aux propriétés tensio-actives maxima. Nous voyons là la manifestation d'états identiques des solutions. Ce qui revient à dire que la micelle existe déjà dans les solutions très diluées. Les différences de propriétés étant alors attribuables à des différences dans l'état d'organisation : dimension, nombre de chaînes... Il s'agit là actuellement d'une simple hypothèse et là encore les mesures en TBF permettraient peut être une vérification.

Dans le cadre d'une étude plus complète (2) nous avons tenté d'interpréter les résultats de tension activité en utilisant la notion de parachor. Cette interprétation qui mérite encore certaines confirmations ne sera pas développée ici en détail.

Nous dirons cependant qu'elle aboutit à la conclusion d'une réduction importante du volume moléculaire de l'agent tensio actif lorsque la tensio activité croît.

Or, dans leurs théories sur les formations micellaires, Mc Bain (théorie chimique) (3) et Hartley (théorie électrostatique) (4) établissent une relation entre la tensio-activité et la dimension des micelles reliée à la loi de Stokes en admettant que, dans une micelle, la charge électrique est proportionnelle au nombre d'ions qui composent cette micelle, alors que le rayon n'est proportionnel qu'à la racine cubique du nombre d'ions.

Il y a donc opposition entre les théories précitées et nos propres résultats, puisque, selon Mc Bain et Hartley, la diminution des volumes moléculaires aux points de synergisme positif devrait vérifier la loi de Stokes par une augmentation de la conductivité, alors que les résultats expérimentaux qui viennent d'être décrits montrent indiscutablement qu'aux points de synergisme positif correspond une diminution importante de la conductivité.

Par contre, le fait d'admettre une réduction du volume moléculaire par diminution des distances interioniques à l'avantage de concilier la théorie chimique et la théorie électrostatique des formations micellaires en assignant à la première citée le rôle de cas limite de la seconde.

Des mesures sur d'autres corps tensio-actifs sont actuellement en cours.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Lebrun. — *Thèse Doctorat*, Lille, mars 1953.
(2) R. Wemelle. — *Dipl. Et. Sup.*, Lille, 9 février 1955
(3) Mc Bain. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1636.
(4) Hartley. — *Aqueous Solutions of paraffin-chain salts*, Hermann et Cie, Paris, 1936.

RECHERCHES THEORIQUES SUR LE CYCLOOCTATETRAENE

par P. SCHIESS et Mme A. PULLMAN

[*Faculté des sciences de Paris, Laboratoire de chimie théorique,*
34, *rue d'Ulm, Paris,* V^e^.]

(Manuscrit reçu le 1.8.1955.*)*

SOMMAIRE

Nous avons déterminé les transitions spectrales et l'énergie de résonance du cyclooctatétraène par la méthode de Pariser et Parr en calculant les valeurs de I_{pq} par la formule théorique et en ajustant sur les transitions du benzène les intégrales coulombiennes atomiques (pp/qq) pour des distances internucléaires inférieures à 2,408 Å. Les valeurs obtenues ont été comparées aux grandeurs correspondantes du benzène déterminées de la même façon. Le résultat est satisfaisant : on arrive à rendre compte à la fois de l'effet bathochrome de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde et de l'abaissement considérable de l'énergie de résonance du cyclooctatétraène par rapport au benzène.

INTRODUCTION

Le problème du cyclooctatétraène (COT) a attiré l'attention de nombreux auteurs ([1]), car ce corps qui est formellement un homologue du benzène a des propriétés physico-chimiques tout à fait particulières. Ainsi d'une part la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde du COT montre nettement un effet bathochrome par rapport à celle du benzène ce qui semble indiquer la présence d'une conjugaison considérable entre les électrons π des liaisons doubles. D'autre part, en dépit de cette conjugaison, l'énergie de résonance est très petite : elle n'est que de 3 à 5 Kcal, ([2, 3, 4]) en comparaison avec les 36 à 42 Kcal du benzène ([3, 5, 6]).

Les travaux théoriques les plus poussés sur le COT paraissent être ceux de Shida et Tanaka ([7]). Ces auteurs ont en effet tout d'abord calculé le spectre et l'énergie de résonance du COT selon la méthode de la mésomérie; toutefois ils n'arrivent par ce procédé aux bonnes valeurs à la fois pour les transitions et l'énergie de résonance qu'en ajustant les intégrales d'échange α de cette méthode sur les données expérimentales du COT lui-même, ou qu'en les calculant d'une façon qui paraît assez arbitraire. D'autre part les mêmes auteurs ([8]) ont aussi évalué le spectre du COT par la méthode des orbitales moléculaires dans l'approximation de Goeppert-Mayer et Sklar. Tout en négligeant certaines intégrales multicentriques ils arrivent à des transitions convenables, les différences avec les valeurs expérimentales étant de l'ordre de grandeur auquel il faut s'attendre dans cette méthode.

Nous nous sommes posé le problème de calculer d'une façon cohérente et selon une méthode perfectionnée le spectre ultraviolet et l'énergie de résonance à la fois du COT et du benzène. En particulier nous avons essayé de rendre compte des propriétés comparées mentionnées ci-dessus de ces deux corps en ajustant tous les paramètres empiriques sur le benzène et en n'introduisant aucune hypothèse nouvelle dans le calcul du COT sauf sa structure géométrique.

Modèle géométrique du COT.

Le groupe de symétrie du COT a été incertain pendant longtemps. Différents auteurs ont proposé la forme en « couronne » de symétrie D_{4d} ou D_4, ([9, 10, 11]) d'autres celle en « bateau » de symétrie D_{2d} ([12, 13, 14, 15]) (voir fig. 1).

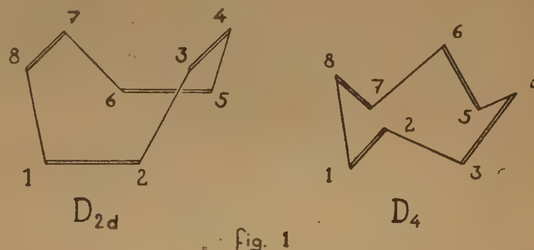


Fig. 1

A l'examen, le modèle en « couronne » D_{4d} paraît improbable, car dans l'hypothèse d'une molécule à huit liaisons identiques il y aurait une dégénérescence de la plus haute orbitale occupée, donc une configuration biradicalaire de l'état fondamental, ce qui est en contradiction avec l'expérience qui indique pour le COT une susceptibilité diamagnétique ([16, 17]).

En outre une forme D_4 ou D_{4d} n'admettrait que peu de conjugaison entre les orbitales π adjacentes, puisque ces dernières ne pourraient pas être parallèles. Par contre la structure D_{2d} consiste en principe en quatre unités éthyléniques à orbitales π parallèles, reliées par des liaisons plus ou moins « simples ». Ceci donne à cette forme au moins l'énergie de quatre liaisons éthyléniques [18]. Par ailleurs les résultats les plus récents de la diffraction électronique favorisent nettement la symétrie D_{2d}. C'est pourquoi nous avons basé nos calculs sur cette forme. Comme valeurs numériques nous avons adopté les grandeurs suivantes obtenues récemment par HEDBERG et BASTIANSEN par la méthode de la diffraction électronique [19] :

C — C 1,462 Å
C = C 1,334 Å
C — H 1,089 Å
C = C — H 118°,3
C — C = C 126°,4

La méthode utilisée.

Pour le calcul du spectre ultraviolet et de l'énergie de résonance nous avons adopté la méthode développée récemment par PARISER et PARR [20]. En accord avec ces auteurs nous avons admis l'hypothèse du recouvrement nul et du recouvrement différentiel nul,

soit : $S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q \, d\tau = \delta_{pq}$

$\Omega_{pq} = \chi_p^* \chi_q \equiv 0$ pour $p \neq q$

et

$$I_{pq} = \int \chi_p^* H_{\text{squelette}} \chi_q \, d\tau = 0$$

pour p et q non adjacents.

En ce qui concerne les intégrales de résonance entre atomes adjacents que PARISER et PARR déterminent empiriquement, nous les avons calculées selon la formule donnée par ces auteurs :

$$I_{pq} = \sum_{l \neq q} [S_{pq}(l:qq) + S_{pq}(ll/qq) - (l:pq) - (ll/pq)] + \sum_r [S_{pq}(r:qq) - (r:pq)]$$

où la première sommation porte sur tous les carbones l sauf q, et la seconde sur tous les hydrogènes r.

En prenant pour toutes les intégrales atomiques les valeurs théoriques, déterminées pour des orbitales de Slater $2p\pi$ sur le carbone et $1s$ sur l'hydrogène, que l'on trouve dans les tables de KOTANI, BERTHIER et ROOTHAAN [21, 22, 23], on arrive aux résultats suivants pour les I_{pq} :

	distance en Å	I_{pq}
Benzène	1,390	— 2,402 eV
COT 1-2	1,334	— 2,701 eV
2-3	1,462	— 1,112 eV

La valeur de l'I_{pq} pour le benzène est en très bon accord avec la valeur empirique de — 2,39 [20] ou — 2,37 eV [24] obtenue par PARISER et PARR. Ceci nous autorise à espérer la même chose pour les grandeurs des intégrales correspondantes du COT.

En raison de la structure tridimensionelle du squelette du COT nous avons dû procéder à une décomposition rectangulaire des orbitales atomiques $2p\pi$ pour calculer les intégrales atomiques (fig. 2.)

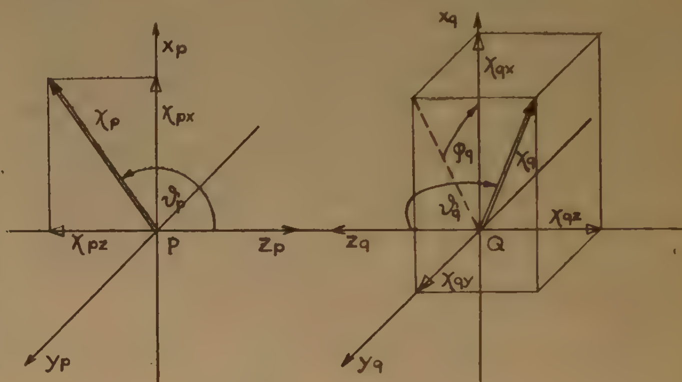


fig. 2

$\chi_p = \chi_{px} + \chi_{pz} = \sin \vartheta_p \pi + \cos \vartheta_p \sigma$

$\chi_q = \chi_{qx} + \chi_{qy} + \chi_{qz} = \sin \vartheta_q \cos \varphi_q \cdot \pi + \sin \vartheta_q \sin \varphi_q \cdot \pi' + \cos \vartheta_q \cdot \sigma$

ϑ_q est l'angle entre l'axe z_q et l'orbitale χ_q, φ_q est l'angle entre l'axe x_q et le plan formé par l'orbitale χ_q et l'axe z_q.

C'est ainsi que l'on obtient les expressions suivantes pour les intégrales de COULOMB (pp/qq) et de recouvrement S_{pq} :

$$\begin{aligned}(pp/qq) = {} & \sin^2 \vartheta_p \sin^2 \vartheta_q \cos^2 \varphi_p (\pi\pi/\pi\pi) \\ & + \sin^2 \vartheta_q \sin^2 \vartheta_p \sin^2 \varphi_p (\pi\pi/\pi'\pi') \\ & + (\sin^2 \vartheta_q \cos^2 \vartheta_p + \cos^2 \vartheta_q \sin^2 \vartheta_p)(\pi\pi/\sigma\sigma) \\ & + \cos^2 \vartheta_q \cos^2 \vartheta_p (\sigma\sigma/\sigma\sigma)\end{aligned}$$

$$S_{pq} = \sin \vartheta_p \sin \vartheta_q \cos \varphi_q S_{\pi\pi} + \cos \vartheta_p \cos \vartheta_q S_{\sigma\sigma}$$

Les lettres π, π' et σ désignent des orbitales de SLATER $2p$ parallèles respectivement aux axes x, y, et z de la figure 2.

Pour le calcul des termes de répulsion électronique J_{ij} et K_{ij} nous avons pris les valeurs théoriques des intégrales coulombiennes pour les distances internucléaires supérieures à 2,408 Å. Quant aux intégrales (pp/qq) portant sur des distances inférieures à 2, 408 Å, nous les avons diminuées d'une façon analogue à celle décrite dans la référence [24] :

d'une part pour l'intégrale monocentrique (pp/pp) nous avons pris la valeur spectroscopique de 11,08 eV établie par SKINNER et PRITCHARD ([25]);

d'autre part nous avons déterminé empiriquement l'intégrale (pp/qq) relative à 1,390 Å à partir du spectre du benzène, en prenant la grandeur qui donne les meilleurs valeurs pour les transitions connues de cette molécule (voir tableau I).

TABLEAU I.

Les transitions du benzène.

	Valeur expérimentale	Valeur calculée avec (11/22) = 6,961 eV
$^1B_{2u}$	4,71 eV	4,79 eV
$^1B_{1u}$	5,96 eV	6,00 eV
$^1E_{1u}$	6,76 eV	6,68 eV
$^3B_{1u}$	3,59 eV	3,65 eV

Enfin pour toutes les distances entre 0 et 2,408 Å nous avons construit une courbe d'interpolation parabolique à partir des valeurs empiriques de (pp/qq) pour $r = 0$ et 1,390 Å et de la valeur théorique pour $r = 2{,}408$ Å.

$$(pp/qq) = 11{,}080 - 3{,}94691\, r + 0{,}70766\, r^2 ; \; r \leqslant 2{,}408$$

C'est ainsi qu'on arrive aux valeurs suivantes pour les intégrales coulombiennes du COT.

$(11/11) = 11{,}080$ eV $(11/66) = 4{,}754$ eV
$(11/22) = 7{,}074$ eV $(11/88) = 6{,}705$ eV
$(11/33) = 5{,}532$ eV
$(11/44) = 4{,}374$ eV $S_{12} = 0{,}28589$
$(11/55) = 4{,}322$ eV $S_{23} = 0{,}12618$

Les orbitales moléculaires ont été déterminées selon la méthode LCAO conventionnelle en prenant des coefficients réels. Si nous admettons que le rapport des intégrales de résonance de la méthode classique est égal au rapport des I_{pq}, et si nous posons $I_{23}/I_{12} = k = 0{,}4117$, et $z = \sqrt{k^2 + 1} = 1{,}08143$, nous obtenons les racines suivantes du déterminant séculaire :

$$\frac{I_{11} - \varepsilon}{I_{12}} = \pm (k+1) ; \quad \pm \sqrt{k^2+1} ; \quad \pm (k-1),$$

ce qui nous donne les orbitales LCAO suivantes :

Orbitales	Symétrie
$\emptyset_1 = 0{,}353553\,(\chi_1+\chi_2+\chi_3+\chi_4+\chi_5+\chi_6+\chi_7+\chi_8)$	A_1
$\emptyset_2 = 0{,}278234\,(\chi_1+r\chi_2+r\chi_3+\chi_4-\chi_5-r\chi_6-r\chi_7-\chi_8)$	E
$\emptyset_3 = 0{,}278234\,(r\chi_1+\chi_2-\chi_3-r\chi_4-r\chi_5-\chi_6+\chi_7+r\chi_8)$	E
$\emptyset_4 = 0{,}353553\,(\chi_1+\chi_2-\chi_3-\chi_4+\chi_5+\chi_6-\chi_7-\chi_8)$	B_2
$\emptyset_5 = 0{,}353553\,(\chi_1-\chi_2-\chi_3+\chi_4+\chi_5-\chi_6-\chi_7+\chi_8)$	B_1
$\emptyset_6 = 0{,}278234\,(\chi_1-r\chi_2+r\chi_3-\chi_4-\chi_5+r\chi_6-r\chi_7+\chi_8)$	E
$\emptyset_7 = 0{,}278234\,(r\chi_1-\chi_2-\chi_3+r\chi_4-r\chi_5+\chi_6+\chi_7-r\chi_8)$	E
$\emptyset_8 = 0{,}353553\,(\chi_1-\chi_2+\chi_3-\chi_4+\chi_5-\chi_6+\chi_7-\chi_8)$	A_2

avec

$$r = \frac{1+z+k}{1+z-k} = 1{,}49311.$$

Le tableau II donne les valeurs des intégrales moléculaires intervenant dans le calcul des produits antisymétrisés et de l'interaction des configurations monoexcitées.

TABLEAU II

Intégrales moléculaires, en eV.

$I_1 = I_{11} - 3{,}813$
$I_2 = I_{11} - 2{,}921$
$I_4 = I_{11} - 1{,}589$
$I_5 = I_{11} + 1{,}589$
$I_6 = I_{11} + 2{,}921$
$I_8 = I_{11} + 3{,}813$

$J_{11} = 6{,}172$
$J_{22} = 6{,}237$
$J_{23} = 6{,}107$
$K_{12} = 1{,}224$
$K_{14} = 0{,}636$
$K_{15} = 0{,}449$
$K_{16} = 0{,}466$
$K_{18} = 0{,}445$

$K_{23} = 0{,}544$
$K_{24} = 1{,}002$
$K_{25} = 0{,}688$
$K_{26} = 0{,}537$
$K_{27} = 0{,}384$

$(15/27) = 0{,}415$
$(24/35) = -(25/34) = 0{,}380$
$(26/37) = 0{,}353$
$(33/27) = -(22/27) = 0{,}158$
$(13/16) = -(12/17) = 0{,}159$
$(12/34) = 1{,}070$
$(23/37) = -(23/26) = 0{,}224$

Les transitions spectrales.

Nous avons déterminé les énergies des différentes configurations, et nous avons fait le calcul de l'interaction de toutes les configurations monoexcitées de la même symétrie. Toutefois il s'avère que l'influence de l'interaction des configurations est très petite pour les états singulets. Il en résulte une augmentation de seulement 0,03 et 0,32 eV pour les transitions $^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ et $^1A_1 \rightarrow {}^1E$ respectivement. Ainsi nous arrivons aux valeurs du tableau III pour les transitions spectroscopiques.

TABLEAU III

Transitions spectrales en eV.

symétrie	singulets	expérience	triplets
A_1	0,00		
	7,34		7,29
A_2	4,47	4,42	2,94
	7,72		5,66
	9,94		9,96
B_1	6,90		3,74
	7,06		6,90
	8,06		8,06
B_2	7,50		7,12
E	6,12	6,2	4,10
	6,87		6,12
	8,48		6,61
	9,08		9,06

L'accord avec l'expérience est excellent en ce qui concerne les transitions connues ([4, 26]). En effet on

connaît une faible bande à 2 800 Å (4,42 *e*V) et une bande très forte à environ 2 000 Å (6,2 *e*V) que nous identifions respectivement avec les transitions $^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ (interdite) et $^1A_1 \rightarrow {}^1E$ (permise).

Energie de résonance.

La méthode de Pariser et Parr a été développée en premier lieu pour l'étude des spectres ultraviolets, où elle donne des résultats satisfaisants, tout en évitant un grand nombre de calculs nécessaires dans la méthode des produits antisymétrisés habituelle. Toutefois ses paramètres empiriques [I_{pq}; (pp/qq)] étant ajustées sur les transitions spectroscopiques ne corrigent implicitement les insuffisances de la méthode dues aux simplifications du problème primitif que pour l'application au calcul des spectres. Comme l'on ne peut pas admettre que les mêmes simplifications influencent de la même façon les résultats relatifs aux différentes grandeurs moléculaires, il est bien compréhensible que les paramètres spectroscopiques ne peuvent reproduire aussi bien les valeurs absolues des autres propriétés qui nous intéressent. C'est ainsi que Parr et Pariser eux-mêmes (27) pour l'éthylène, et Moser (28) pour le naphthalène trouvent par ce procédé des valeurs trop grandes des potentiels d'ionisation. Ce défaut peut être corrigé seulement en choisissant de nouveaux paramètres empiriques, ou en changeant complètement la méthode employée et les approximations faites. Ainsi Pople (29) obtient de très bons résultats en calculant l'énergie de résonance et le potentiel d'ionisation de différentes molécules aromatiques selon sa méthode qui est très voisine de celle de Pariser et Parr. Cependant ses paramètres empiriques sont ajustés sur l'énergie de résonance du benzène et le potentiel d'ionisation de l'éthylène et non pas sur le spectre comme ceux de Pariser et Parr.

Toutefois il nous a paru intéressant de rechercher s'il était possible d'obtenir de bonnes valeurs *relatives* en calculant l'énergie de résonance du benzène et du COT à l'aide des paramètres spectroscopiques. Nous avons alors procédé de la façon suivante: Les orbitales relatives à la forme kékuléenne ont été obtenues en formant une combinaison linéaire d'orbitales de liaisons éthyléniques isolées τ_p (6) selon le principe de variation et en posant égale à zéro l'intégrale de résonance I_{pq} sur les liaisons simples.

$$\tau_p = \frac{1}{2}(\chi_{2p-1} + \chi_{2p}) \qquad \psi_i = \sum_p C_{ip}\tau_p.$$

A partir de ces orbitales nous calculons les intégrales moléculaires « kékuléennes » I_i, J_{ij} et K_{ij} et l'énergie de l'état fondamental « kékuléen ».

Le tableau IV indique les énergies de résonance ainsi calculées [Colonne (A): énergie de résonance calculée avec les paramètres spectroscopiques non modifiés. Colonne (B): Intégrales I_{pq} réduites avec le facteur r de façon à obtenir le même résultat pour l'énergie de résonance calculée et observée pour le benzène)].

Tableau IV.

	énergie de résonance		(A) $r = 1,0$	(B) $r = 0,774$
Benzène.	$-2\,I_{12}$	$-0,314\ eV$	103,7 Kcal	78,4 Kcal
COT....	$-0,3257\,I_{12}$	$-0,184\ eV$	16,0 Kcal	11,5 Kcal

Selon Mulliken et Parr (6) la valeur expérimentale de l'énergie de résonance verticale est égale, en négligeant quelques corrections incertaines de second ordre, à l'énergie de résonance thermique plus l'énergie de compression-extension de la forme kékuléenne. Celle-ci est l'énergie nécessaire pour déformer la molécule hypothétique à liaisons simples et doubles isolées de 1,34 et 1,54 Å en la forme kékuléenne de dimensions égales à celle de la molécule réelle. Dans le cas des molécules qui nous intéressent, les valeurs correspondantes sont indiquées dans le tableau V.

Tableau V.

	$E_{\text{rés. therm}}$	$E_{\text{compr.}}$	$E_{\text{rés. vert.}}$
Benzène.....	41,8 Kcal (*)	36,6 Kcal (*)	78,4 Kcal
COT.........	3,0 Kcal (**)	10,8 Kcal (*)	13,8 Kcal

(*) Voir référence (6).
(**) Grandeur obtenue à partir de la plus récente valeur pour l'énergie de combustion du COT (30) et les énergies de liaisons selon Cottrell et Sutton (5). Les énergies de liaisons des références (2) et (3) donnent des valeurs très voisines.

L'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant. Nous prévoyons un rapport de l'énergie de résonance COT/benzène de l'ordre de 0,155 en comparaison avec la valeur expérimentale de 0,176. En effet on ne doit pas accorder trop d'importance à la différence entre ces deux valeurs. L'énergie de résonance expérimentale est une grandeur très complexe qui comporte plusieurs facteurs dont on ignore jusqu'à présent la valeur exacte. Même pour l'énergie de résonance thermique on trouve des variations sensibles dans la littérature (31) qui proviennent surtout du choix du système de référence que l'on prend pour déterminer l'énergie de la forme non résonante. En outre les énergies de résonance

étant des différences entre deux grands nombres, comportent une erreur relative d'autant plus grande que leur valeur est plus petite.

***

Nous remercions très vivement M. le Professeur Bastiansen pour la communication de données expérimentales non publiées relatives à la structure géométrique du cyclooctatétraène; et M. le Professeur Pariser pour la communication d'un article en cours de publication sur les spectres des molécules polybenzéniques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Pour un résumé voir A. Pullman et B. Pullman. — *Les théories électroniques de la chimie organique.* Masson, Ed. Paris 1952.
(2) H.D. Springall, T.R. White, R.C. Cass — *Trans. Far. Soc.*, 1954, **50**, 815.
(3) H. Grasshof. — *Chem. Ber.*, 1951, **84**, 916.
(4) S. Miyakawa, I. Tanaka et T. Uemura. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1951, **24**, 136.
(5) T.-L. Cottrell, et L.-E. Sutton. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 685.
(6) R.-S. Mulliken et R.-G. Parr. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1271.
(7) S. Shida et I. Tanaka. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1950, **23**, 53.
(8) Y. Mori, I. Tanaka et S. Shida. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1950, **23**, 168.
(9) O. Bastiansen, O. Hassel et A. Langseth. — *Nature* 1947, **160**, 128; *Acta. Chem. Scand.*, 1949, **3**, 209.
(10) B.-D. Saksena et H. Norain. — *Nature*, 1950, **165**, 723.
(11) E.-R. Lippincot, R.-C. Lord et R.-S. McDonald. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3370.
(12) H.S. Kaufman, I. Fankuchen et H. Mark. — *Nature*, 1948, **161**, 165.
(13) M. St. C. Flett, W.-T. Cave, E.-E. Vago et H.-W. Thompson. — *Nature*, 1947, **159**, 739.
(14) I.-L. Karle. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 65.
(15) K. Hedberg et V. Schomaker. — *Ann. Meeting of the Am. Chem. Soc.*, 1949.
(16) F. McDonnell, R.-C. Pink et A.-R. Ubbelohde. — *Trans. Far. Soc.*, 1950, **46**, 156.
(17) S. Shida et S. Fujii. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1951, **24**, 173.
(18) C.-A. Coulson et W.-E. Moffitt. — *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 1.
(19) K. Hedberg et O. Bastiansen. — Communication de résultats non publiés.
(20) R. Pariser et R.-G. Parr. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 466, 767.
(21) M. Kotani, E. Ishiguro, K. Hijikata, T. Nakamura et A. Amemiya. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, **8**, 463, 553.
(22) G. Berthier. — *J. de Chim. Phys.*, 1953, **50**, 344.
(23) C.-C.-J. Roothaan. — *Special Tech. Report.* 1955, Lab. of Mol. Structure and Spectra. Univ. of Chicago.
(24) R. Pariser. — *sous presse.*
(25) H.-A. Skinner et H.-O. Pritchard. — *Trans. Far. Soc.* 1953, **49**, 1254.
(26) B.-H. Eccleston, H.-J. Colemann et N.-G. Adams. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3866.
(27) R.-G. Parr et R. Pariser. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 711.
(28) C.-E. Moser. — *J. de Chim. Phys.*, 1955, **52**, 24.
(29) J.-A. Pople. — *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**, 1375.
(30) E.-J. Prosen, W.-H. Johnson et F.-D. Rossini. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 626.
(31) G. Glockler. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1271.

SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE DE L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE

par Andrée CHEUTIN et Jean-paul MATHIEU

(Institut du Radium et Laboratoire des Recherches Physiques, Paris.)

(Manuscrit reçu le 27/7/55)

RÉSUMÉ

Déterminations du spectre d'un monocristal, entre 500 et 4 000 cm⁻¹. Classement des vibrations fondamentales par comparaison avec le spectre de diffusion.

La plus récente étude théorique et expérimentale du spectre de diffusion de l'hexaméthylènetétramine est celle de L. Couture, J.-P. Mathieu, J. Crémer et H. Poulet (2). Il n'y a pas eu, à notre connaissance, d'étude du spectre d'absorption infrarouge.

TABLEAU I

	Fréquence en cm⁻¹	Intensité (*)	Type	Attribution
1	513	TF	F_2	ν_7
2	630	f	F_2^2	$2\,\nu_6 = 640$
3	674	TF	F_2	ν_8
4	711	f	$F_1.F_2$	$\nu_8 + L_{mol}$ (**) $= 714$
5	777	tf	$E.F_1$	$\nu_3 + \nu_6 = 785$
6	812	TF	F_2	L_y
7	835	m	$F_1.F_2$	$\nu_7 + \nu_6 = 833$
8	856	f	$F_1.F_2$	$L_y + L_{mol} = 852$
9	1 007	TF	F_2	ν_9
10	1 050	TF	$F_1.F_2$	$\nu_9 + L_{mol} = 1\,047$
11	1 135	tf	$E.F_2$	$\nu_3 + \nu_8 = 1\,139$
12	1 193	m	$F_2.F_2$	$\nu_7 + \nu_8 = 1\,187$
13	1 240	TF	F_2	ν_{10}
14	1 280	f	$F_1.F_2$	$\nu_{10} + L_{mol} = 1\,280$
15	1 293	f	$A.F_2$	$\nu_1 + \nu_7 = 1\,293$
16	1 370	TF	F_2	L_x
17	1 393	m	$E.F_1$	$\nu_4 + L_{mol} = 1\,394$
18	1 438	TF	F_2	} $\delta\ CH_2$
19	1 458	TF	$F_1.F_2$	}
20	1 493	f	$F_2.F_2$	$\nu_8 + L_y = 1\,486$
21	1 515	f	$F_2.F_2$	$\nu_7 + \nu_9 = 1\,520$
22	1 593	f	$A.F_2$	$\nu_1 + L_y = 1\,592$
23	1 606	f		
24	1 630	f	F_2^2	$2\,L_y = 1\,624$
25	1 692	f	$E.F_2$	$\nu_3 + \nu_{10} = 1\,705$
26	1 730	tf		
27	1 746	m	$F_2.F_2$	$\nu_7 + \nu_{10} = 1\,753$
28	1 786	m	$A.F_2$	$\nu_1 + \nu_9 = 1\,787$
29	1 800	tf		
30	1 829	m	$F_1.F_2$	$\nu_5 + \nu_7 = 1\,845$
31	1 870	tf	$E.F_2$	$\nu_4 + \nu_7 = 1\,867$
32	1 943	f	} $F_2.F_2$	$\nu_7 + \delta = \{1\,958;\ 1\,978$
33	1 953	f	}	
34	2 025	m	$E.F_2$ ou $A.F_2$	$\nu_4 + \nu_8 = 2\,028$; $\nu_1 + \nu_{10} = 2\,020$
35	2 064	tf	$F_2.F_2$	$\nu_{10} + L_y = 2\,052$
36	2 120	tf	$F_2.F_2$	$\nu_8 + \delta = \{2\,112;\ 2\,132$
37	2 142	f	$F_1.F_2$	$\nu_5 + L_y = 2\,144$
38	2 156	f	$E.F_2$	$\nu_4 + L_y = 2\,166$
39	2 204	tf	$F_2.F_2$	$L_x + L_y = 2\,205$
40	2 262	tf	$F_2.F_2$	$L_y + \delta = \{2\,260;\ 2\,280$
41	2 272	tf	$A.F_2$	$\nu_2 + \nu_{10} = 2\,280$
42	2 390	tf		
43	2 403	tf	$F_2.F_2$	$\nu_2 + L_x = 2\,410$
44	2 470	f	} $A.F_2$	$\nu_2 + \delta = \{2\,478;\ 2\,498$
45	2 484	f	}	
46	2 514	tf		
47	2 654	f	F_1^2	$2\,\nu_5 = 2\,664$
48	2 708	m	$F_1.F_2$	$\nu_5 + L_x = 2\,702$
49	2 762	f	$F_1.F_2$	$\nu_5 + \delta = \{2\,770;\ 2\,790$
50	2 884	TF	F_2	} CH_2 valence
51	2 948	TF	F_2	}
52	3 344	f		
53	3 473	f		
54	3 956	tf		
55	4 004	f		

(*) Les intensités sont désignées par TF : très forte; F : forte; m : moyenne; f : faible; tf : très faible.
(**) L_{mol} désigne la libration de la molécule dans le cristal.

Rappelons que l'hexaméthylènetétramine cristallise dans le système cubique (groupe T_d^3) et que la maille contient une seule molécule. Seules sont actives en absorption les vibrations fondamentales du type F_2 (notation de Placzek). Les combinaisons permises sont les suivantes :

$$A \cdot F_2,\ E \cdot F_1,\ E \cdot F_2,\ F_1 \cdot F_1,\ F_1^2,\ F_1 \cdot F_2 \quad \text{et} \quad F_2^2$$ [3]

Résultats expérimentaux. — Les monocristaux, obtenus comme on l'a dit en (2), ont été taillés en lames planes et parallèles d'orientation quelconque, car l'absorption infrarouge est isotrope dans les cristaux cubiques (1). Leur épaisseur variait entre 0,16 et 0,06 mm. La détermination précise des fréquences des bandes fondamentales les plus intenses a été faite au moyen de couches sublimées sur un

support de NaCl. L'enregistrement des spectres a été fait sur deux spectromètres de Perkin-Elmer à double faisceau, munis de prismes de NaCl et CaF_2, et sur un appareil 12C à prisme de CsBr (*).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant, qui donne pour les minimums de transmission : le nombre d'onde en cm^{-1}, l'estimation qualitative de l'intensité et l'attribution proposée. La notation adoptée pour désigner les fréquences est celles du mémoire ([2]).

Discussion des résultats. — On retrouve en absorption : les quatre fréquences fondamentales du cycle $\nu_7 = 513$, $\nu_8 = 674$, $\nu_9 = 1\,007$ et $\nu_{10} = 1\,240$; les deux fréquences de valence C — H à 2 884 et 2 948; la fréquence de déformation δCH_2 à 1 438; les fréquences des librations actives $L_y = 812$ (rocking) et $L_x = 1\,370$ (wagging).

L'attribution des nombreuses bandes, plus faibles, dues aux harmoniques et aux combinaisons, est plus délicate. Elle a cependant l'intérêt de permettre d'estimer les valeurs des fréquences des vibrations fondamentales F_1, inactives en absorption et en diffusion, et que l'on connaissait seulement par le calcul ([2]). La fréquence ν_6, calculée à 347, est ramenée vers 320 (bandes 2,5 et 7 du tableau). A la fréquence ν_5, calculée à 1 332, correspondrait l'harmonique $2\nu_5$ à 2 654 ou 2 708. Enfin, la libration F_1 triplement dégénérée de la molécule dans la maille serait voisine de 40 cm^{-1}, si l'on admet que les couples de bandes 3-4, 6-8, 9-10, 13-14 sont formées d'une fondamentale et de sa combinaison avec la fréquence en question. Cette interprétation a déjà été proposée ([2]) pour expliquer certains détails du spectre Raman.

Indiquons que plusieurs vibrations fondamentales des groupes CH_2 (bandes 6-7 et 18-19) se présentent comme des doublets dont l'écart est voisin de 20 cm^{-1} et dont nous n'expliquons pas l'origine.

(*) Nous remercions M. J. Lecomte, Directeur de Recherches, qui a mis aimablement ces appareils à notre disposition.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. Couture et J. P. Mathieu, *Ann. Physique*, 1948, **3**, 528.

(2) L. Couture, J. P. Mathieu, J. Cremer et H. Poulet. — *J. Chimie Physique*, 1951, **48**, 1.

(3) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, New-York, 1945, p. 127.

DOSAGE DE FAIBLES TENEURS DE HAFNIUM DANS LE ZIRCONIUM PAR ÉMISSION DE FLUORESCENCE X

par Jacques DESPUJOLS et Daniel LUMBROSO

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris.*]

Manuscrit reçu le 27/7/55

SOMMAIRE

On a mesuré l'intensité de la raie $L\beta_2$ du hafnium en se servant d'un spectrographe à cristal courbé et d'un compteur de Geiger.

Un deuxième compteur était employé comme moniteur afin d'augmenter la précision.

On peut doser ainsi quelques centièmes pour cent de hafnium avec une erreur absolue de l'ordre de $1{,}5.10^{-4}$.

INTRODUCTION

L'utilité d'une séparation très poussée du hafnium et du zirconium, et plus spécialement l'obtention de zirconium de plus en plus pur quant au hafnium, ont conduit à chercher des méthodes physiques de dosage aussi sensibles que possible du hafnium dans le zirconium.

Par spectrochimie X, on peut actuellement doser avec précision quelques centièmes et même quelques millièmes pour cent d'un élément dans un autre et cela pour la plupart des éléments.

Nous avons appliqué l'excitation par fluorescence des émissions X caractéristiques du hafnium pour son dosage à faible teneur dans le zirconium.

Dans ce cas particulier, certaines difficultés nous ont conduits à faire l'étude sur des raies peu intenses et nous ont obligés, par là même, à prendre des précautions spéciales.

MÉTHODE GÉNÉRALE

La méthode consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de rayons X et à étudier l'intensité d'une raie du spectre X caractéristique.

Nous avons utilisé pour cela un spectrographe à cristal courbé du type Cauchois (1), avec un monocristal d'aluminium. L'intensité relative de la raie était déterminée par un compteur de Geiger.

CHOIX DE LA RAIE

On peut d'abord penser utiliser l'une des raies du spectre K pour lequel le rendement de fluorescence est le meilleur.

La longueur d'onde de la raie $K\alpha_1$ du hafnium est de 221 u. X. La dureté des rayonnements excitateur et de fluorescence exigerait un appareillage délicat.

Nous avons donc préféré, pour le moment, utiliser le montage dont nous disposions et faire usage du spectre L. Cependant les raies K du zirconium diffractées en deuxième ordre se superposent à certaines raies L du hafnium, comme le montre la liste suivante :

Hf $L\alpha_1$ 1 566,3 u. X.
Zr $K\alpha_1$ 1 568,6 (2e ordre)
Zr $K\alpha_2$ 1 577,0 (2e ordre)
Hf $L\alpha_2$ 1 577,2.

Il est impossible d'obtenir un cristal de pouvoir réflecteur très élevé sans sacrifier son pouvoir de résolution. Avec les cristaux d'aluminium de grande surface utile que nous préparons, par exemple, il est difficile de séparer des raies apparemment distantes de 2 u. X. environ.

Pour la raie Hf $L\beta_1$ (1371 u. X.), nous sommes encore gênés par les raies $K\beta_4$ et $K\beta_2$ du zirconium (1375 et 1377 u. X.).

Nous avons essayé d'éliminer la raie $K\alpha_1$ du zirconium en utilisant des cristaux de quartz dont les plans (1 3 4 0) ont un pouvoir réflecteur très faible en deuxième ordre. Mais la sélection n'était pas suffisamment bonne, compte tenu des quantités relatives de zirconium et de hafnium, avec les lames de quartz que nous avons montées sur le spectromètre. L'intensité résiduelle de la raie $K\alpha_1$ du zirconium perturbait encore la raie $L\alpha_1$ du hafnium.

Nous avons donc été conduits à nous servir de la raie $L\beta_2$ du hafnium (1 323 u. X.) dont le rapport d'intensité à $L\alpha_1$ est de l'ordre de 1/5 seulement.

MONTAGE

L'appareillage est constitué par un tube MACHLETT AEG 50 T à anticathode de molybdène, un support pour le porte-échantillon, un spectromètre à cristal courbé employé par transmission, un compteur Philips Norelco, et des échelles construites au laboratoire. Ce montage avait été utilisé au cours d'une précédente étude (2) pour des dosages de zinc dans des stériles de minerais.

La raie Hf $L\beta_2$ étant faible, nous avons été obligés de perfectionner la méthode.

Toutes les tensions doivent être stabilisées, aussi bien la haute tension que la tension qui alimente le compteur.

La haute tension ne s'étant pas avérée suffisamment constante, nous avons eu recours à un compteur auxiliaire utilisé comme moniteur.

Ce moniteur a été placé de façon à recevoir le rayonnement de fluorescence d'un échantillon secondaire témoin placé au voisinage de l'échantillon à doser (fig. 1).

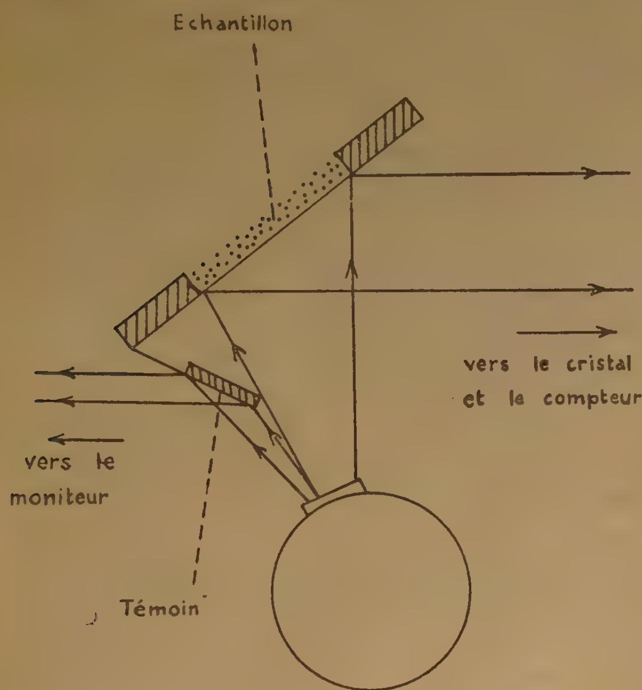


Fig. 1.

Le témoin était constitué par du tantale, élément voisin du hafnium. Si nous avions utilisé du hafnium, il nous aurait fallu ajouter des protections supplémentaires pour éviter que le rayonnement du témoin ne vienne s'ajouter à celui de l'échantillon. Ces protections nous auraient obligés à éloigner le tube à rayons X, au détriment de l'intensité.

MESURES

La courbe du nombre d'impulsions du compteur en fonction de celui du moniteur, lorsqu'on fait varier la haute tension entre certaines limites (35 et 60 KV.), est une droite reproductible pour un échantillon donné; pour les autres échantillons la droite reste parallèle à la première. La correction est donc aisée et sûre.

Le principe en est de rapporter le nombre d'impulsions du compteur à un nombre d'impulsions fixe M_0 du moniteur, ce qui correspond à une émission de fluorescence fixe du témoin.

La droite précédente se définit par :

$$C - C_0 = a(M - M_0);$$

C et M sont les valeurs mesurées par le compteur et le moniteur respectivement, C_0 est la valeur corrigée cherchée, a est la pente de la droite.

Cette droite a été tracée au début des mesures pour un échantillon ne contenant pas de hafnium; on a vérifié par la suite qu'elle ne variait pas.

RÉSULTATS

La courbe d'étalonnage (fig. 2) a été tracée avec une douzaine de mesures d'une demi-heure pour chaque

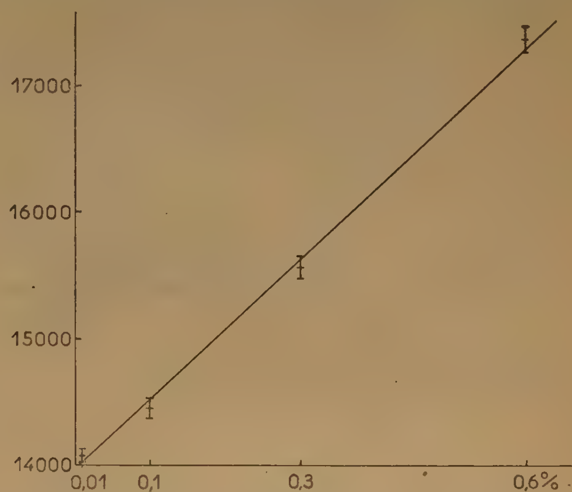


Fig. 2. — Courbe d'étalonnage. Nombre d'impulsions du compteur pendant 30 mn en fonction de la teneur en hafnium.

point. On voit que pour une différence de teneur de 0,1 % en hafnium, le nombre d'impulsions varie de 600.

Si l'on prend comme limite supérieure de l'erreur une valeur de l'ordre de 100, on voit qu'on peut

déceler une teneur en hafnium de :

$$0{,}1 \cdot \frac{100}{600} = 0{,}016\ \%.$$

On peut donc faire des dosages de quelques centièmes pour cent de hafnium dans le zirconium à 0,016 % près.

L'échantillon n'a pas besoin de subir de traitement. La courbe d'étalonnage une fois tracée, chaque dosage ne prend que quelques heures dans le cas des plus faibles teneurs.

COMPARAISON AVEC D'AUTRES MÉTHODES

— Par les méthodes chimiques, il est difficile de doser des teneurs en hafnium inférieures à quelques centièmes [3].

— Certains auteurs ont essayé d'utiliser le spectre ultraviolet.

Deux méthodes utilisent l'émission d'un arc :

la méthode de la coupelle poreuse [4],

l'émission d'un arc dont une des électrodes serait constituée par l'échantillon à doser [5, 6].

Les deux méthodes sont basées sur la comparaison de raies convenablement choisies du hafnium et du zirconium.

Par la première méthode, on a atteint une sensibilité de 0,01 % environ [7, 8].

La deuxième méthode donne de meilleurs résultats : on a pu doser du hafnium à partir de 0,0045 % et, par extrapolation, on a tracé la courbe d'étalonnage jusqu'à 0,003 % [6].

Mais cette méthode demande un traitement chimique de l'échantillon qui d'ailleurs n'est pas récupéré. Ceci prend de l'importance si l'on considère que de nombreuses déterminations sont nécessaires pour les faibles teneurs.

— D'autres méthodes, plus récentes encore, emploient l'activation de l'échantillon à l'aide des neutrons [9]; il existe deux isotopes utilisables du hafnium, dont les périodes sont 19 secondes et de 45 à 55 jours.

A notre connaissance, il n'y a pas eu de résultats publiés. (*)

D'après ce que l'on en sait, ces nouvelles méthodes ont conduit à des résultats meilleurs que ceux obtenus jusqu'à présent par l'émission de fluorescence X.

Par fluorescence X, BIRKS et BROOKS [10] ont dosé des quantités supérieures à 1 % en poids; ils ont envisagé comme possible le dosage de teneurs allant jusqu'à 0,1 %. MORTIMORE et ROMANS [11] ont dosé quelques dixièmes % de hafnium dans le zirconium.

Nous sommes parvenus à de meilleurs résultats grâce à un montage différent et à l'emploi d'un moniteur.

Notre méthode semble en fin de compte, un peu moins précise que la spectrographie UV, mais d'un emploi plus simple.

Ce travail a été effectué sous la direction de Mademoiselle Y. CAUCHOIS que nous tenons ici à remercier de ses précieux conseils.

Nous remercions également le Commissariat à l'Energie Atomique grâce auquel nous avons pu acquérir une partie du matériel et qui nous a très obligeamment fourni les échantillons nécessaires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Y. CAUCHOIS. — *Ann. de Phys.*, S. 2, 1934, 1, 215.
(2) J. DESPUJOLS. — *J. de Phys.*, 1952, **13**, 31 A.
(3) G. CHARLOT et D. BÉZIER. — *Analyse quantitative minérale*, 1955, p. 758.
(4) C. FELDMAN. — *Anal. Chem.*, 1949, **11**, 1041.
(5) G. W. J. KINKSBURY et R. B. TEMPLE. — *J. of Appl. Chem.*, London, 1951, 406.
(6) D. M. MORTIMORE et L. A. NOBLE. — *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 296.
(7) V. A. FASSEL et C. H. ANDERSON. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1950, **40**, 742.
(8) C. FELDMAN. — *Anal. Chem.*, 1949, **21**, 1211.
(9) REYNOLDS et BELL, *Oak Ridge Nat. Lab.* (résultats non publiés).
(10) L. S. BIRKS et E. J. BROOKS. — *Anal. Chem.*, 1950, **22**, 1017.
(11) D. M. MORTIMORE et P. A. ROMANS. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1952, **42**, 673.

(*) Du moins jusqu'à la Conférence de Genève d'août 1955 (P. LEVÊQUE, rapport C.E.A, n° 423). Note sur épreuve.

L'OZONATION ET L'OZONOLYSE DES COMPOSÉS AROMATIQUES ET HÉTÉROCYCLIQUES DANS LA DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE FINE DES MOLÉCULES
1re PARTIE. — HYDROCARBURES CONJUGUÉS

par J. P. WIBAUT (*).

(Manuscrit reçu le 30.7.55.)

RÉSUMÉ

Grâce à une technique nouvelle de production de l'ozone on est à même de réaliser des mesures cinétiques à basses températures. Des expériences faites sur le benzène et ses dérivés alcoylés et halogénés montrent que l'ozonation (qui aboutit à la formation d'un triozonide est une réaction électrophile du second ordre : l'addition lente d'une mole d'ozone à une mole de benzène est suivie de l'addition rapide de deux moles d'ozone au monozonide formé.

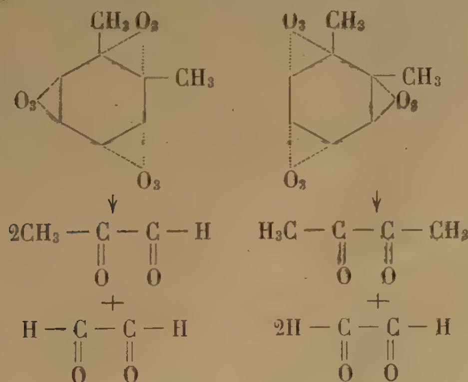
Dans l'ozonation du naphtalène et de ses homologues diméthylés il se produit successivement un ou deux diozonides et un pentozonide. On peut déduire la structure des diozonides par hydrolyse : l'addition de la première mole d'ozone se fait préférentiellement sur une liaison α-β.

Les diméthylindanes examinés réagissent avec l'ozone selon les deux structures de KEKULÉ; cependant la réaction se fait préférablement selon la structure qui n'a pas été prévue par MILLS et NIXON.

Les expériences sur l'ozonation et l'ozonolyse du cyclooctatétraène indiquent que cet hydrocarbure réagit avec l'ozone selon deux structures.

Pour la détermination de la réactivité des liaisons C — C dans les structures aromatiques et hétérocycliques, nous avons étudié l'effet de l'ozone sur ces composés.

Nous avons commencé par poser un problème assez simple. Dans une étude fort intéressante les chercheurs américains LEVINE et COLE avaient démontré en 1932 que dans l'ozonolyse de l'orthoxylène il se forme trois produits de décomposition à savoir le glyoxal, le méthylglyoxal et le diméthylglyoxal.



Ils en conclurent que l'orthoxylène avait réagi avec l'ozone selon les deux structures de KEKULÉ ([2]), ce qu'ils considèrent comme la première preuve expérimentale de l'hypothèse de KEKULÉ ([3]) en ce qui concerne l'oscillation des liaisons simples et doubles dans le noyau benzénique.

LEVINE et COLE n'ont obtenu ces trois produits d'oxydation qu'avec un rendement très faible; ils n'ont donné aucun renseignement sur les rapports relatifs.

Selon la théorie moderne des liaisons chimiques le benzène est considéré comme un « hybride de résonances » entre plusieurs structures limites, parmi lesquelles les deux structures de KEKULÉ sont les principales. C'est pourquoi il paraissait intéressant de répéter l'étude de LEVINE et de COLE d'une façon semi-quantitative et de déterminer le rapport entre les produits d'oxydation. De concert avec HAAYMAN ([1]) nous avons réussi à obtenir un rendement total de 20 à 26 % de la théorie; le rapport entre les produits d'oxydation se trouve correspondre à ce que l'on pourrait attendre si l'*o*-xylène avait réagi pour 50 % selon chacune des deux structures de KEKULÉ ([2]). Un résultat similaire a été obtenu dans notre étude de l'ozonolyse du 1, 2, 4-triméthylbenzène.

En continuant nos études de l'ozonolyse nous n'avons pas seulement perfectionné les méthodes expérimentales mais surtout renforcé les bases théoriques des principes de la méthode.

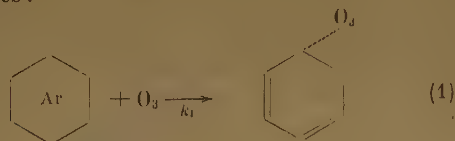
C'est grâce aux échanges d'idées avec mon collègue le professeur J. A. A. KETELAAR et surtout avec mes élèves et collaborateurs E. C. KOOYMAN, F. L. J. SIXMA, H. BOER, et L. W. F. KAMPSCHMIDT, qu'on a pu établir et mettre à point expérimentalement une théorie satisfaisante de l'ozonation des composés aromatiques.

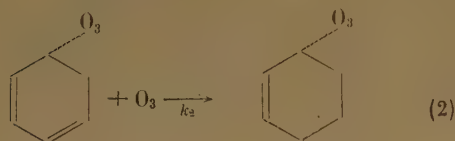
SECTION 2. — *Le mécanisme de la réaction de l'ozone avec des systèmes cycliques aromatiques.*

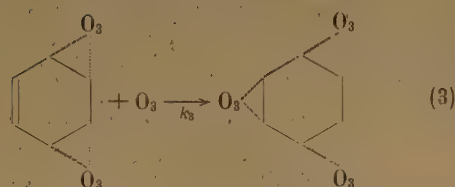
Considérons maintenant le mécanisme de la réaction de l'ozone avec le benzène. En principe la molécule benzénique ne contient pas de liaisons doubles proprement dites. KOOYMAN et KETELAAR ([4]) admettent que sous l'influence d'une molécule d'ozone deux électrons π d'une liaison C-C sont localisés dans le noyau benzénique, et qu'il se forme une liaison double polarisée. Par suite de cette localisation la résonance, à laquelle participaient les six électrons π, est perturbée; les électrons π qui restent tendent à atteindre un niveau à énergie

(*) Conférence du Centre de Chimie Théorique de France (cycle 1955, Conférence n° 1).

minimum. Il se forme une mono-ozonide instable, qui réagira rapidement avec l'ozone. La formation d'une tri-ozonide de benzène se fera donc en trois réactions consécutives :







Un calcul approximatif montre que l'énergie d'activation pour (1) sera plus grande que celle pour (2) et (3); la réaction (1) sera donc la plus lente. Il y a donc lieu d'admettre que la réaction de l'ozone avec le benzène satisfait à l'équation d'une réaction bimoléculaire. Pour prouver cette supposition et pour obtenir une idée du mécanisme de la réaction de l'ozone avec les systèmes cycliques aromatiques nous avons fait, de concert avec Boer, Sixma et Kampschmidt, une étude cinétique détaillée de l'ozonation du benzène et d'un nombre de ses dérivés. La mesure des vitesses de réaction a été possible grâce à l'application d'une méthode perfectionnée de préparation de l'ozone. La méthode usuelle pour produire l'ozone est basée sur l'emploi d'un ozoniseur Berthelot dans lequel il se produit une conversion de l'oxygène en ozone sous l'action de l'effluve. La production d'ozone dans un tel appareil n'est pas constante, de sorte que la teneur en ozone du mélange ozone-oxygène peut changer pendant l'expérience d'ozonation.

Se basant sur les études antérieures de F. Fischer ([5]) mon collaborateur H. Boer ([6]) a développé un appareil pour la préparation de l'ozone par électrolyse d'acide sulfurique dilué à l'aide d'une anode de platine en forme de bande très mince et en utilisant une densité de courant d'environ 60 ampères par cm^2. Cet appareil produit environ 4 l d'oxygène ozonisé par heure ayant une teneur en ozone de 12 à 17 %. La teneur en ozone reste constante si l'ampérage appliqué est constant.

Après avoir mis au point une méthode de mesure exacte (7 *a*) nous avons déterminé la vitesse de la réaction de l'ozone avec le benzène et un nombre de ses dérivés (7 *b*). Les mesures ont été faites sur des solutions dans le chloroforme ou le nitrométhane dans l'intervalle de température de — 25° à — 40° C. La réaction de l'ozone avec le benzène a été étudiée en détail. Dans les expériences se rapportant à ces recherches la concentration initiale du benzène ainsi que la teneur en ozone du mélange oxygène-ozone furent variées. La constante de vitesse calculée à partir des observations, satisfait à l'équation d'une réaction bimoléculaire :

$$\frac{d(C_6H_6)}{dt} = k_1(C_6H_6)(O_3)$$

$k_1 = 4.89 \times 10^{-5}$ l.mol^{-1}.min^{-1}
dissolvant : choroforme, température — 31.2° C.

Par conséquent seulement la première des trois réactions consécutives se développe avec une vitesse mesurable :



$$C_6H_6 + O_3 \rightarrow C_6H_6O_3$$

Les deuxième et troisième molécules d'ozone réagissent très vite.

A partir des résultats de mesures à 8 températures différentes entre — 40° C et — 25° C on calcule que la valeur de l'énergie d'activation E est de 11.9 k cal (± 0,3) par mole. Dans le nitrométhane comme solvant la réaction se développe plus vite que dans le chloroforme :

$k_1 = 2.1 \times 10^{-4}$ dans le nitrométhane, temp. — 28° C
$k_1 = 7.2 \times 10^{-5}$ dans le chloroforme, temp. — 28° C

L'étude de la vitesse de l'ozonation des dérivés benzéniques a donné un résultat très intéressant ([8,9]). Les homologues du benzène réagissent plus vite avec l'ozone que le benzène lui-même.

Vitesse d'ozonation de quelques monoalkylbenzènes dissolvant chloroforme; température-30°2 C.

Substance	$k \times 10^5$ mmole^{-1}.litre.min^{-1}
C_6H_6	4.9
$C_6H_5CH_3$	39
$C_6H_5C_2H_5$	54
$C_6H_5(CH_2CH_2CH_3)$	50
$C_6H_5(CH_2CH_2CH_2CH_3)$	51
$C_6H_4(CH_3)_2$ ortho	64
$C_6H_4(CH_3)_2$ méta	69
$C_6H_4(CH_3)_2$ para	105

Des expériences qualitatives avaient déjà montré ([10]) que le mésitylène et l'hexaméthylbenzène réagissent plus vite avec l'ozone que les xylènes (dans le chloroforme à — 25° C)

Composé benzénique	$k \times 10^5$ mmole^{-1}/litre/min^{-1}				
	—31.2°C	—20.0°C	—38.0°C	$\frac{k_{-20}}{k_{-31.2}}$	$\frac{k_{-31.2}}{k_{-38}}$
C_6H_6.......	4.9		2.45		2
C_6H_5F.....	1.6	4.95		3.1	
C_6H_5Cl.....	1.0	3.6		3.6	

La vitesse de la réaction avec l'ozone décroît dans la série



$$C_6H_6 > C_6H_5F > C_6H_5Cl (\simeq C_6H_5Br)$$

Le coefficient de la température de la réaction d'ozonation est plus grand pour le chlorobenzène que pour le fluorobenzène. Evidemment un atome d'halogène substitué dans le noyau benzènique cause une augmentation de l'énergie d'activation de la réaction avec l'ozone. Une influence analogue du substituant présent dans le noyau benzénique se présente dans la nitration des benzènes halogénés à l'aide de nitrate d'acétyle dans l'anhydride acétique. Dans ce cas aussi la vitesse de réaction décroît dans le même ordre. Dans la série des dérivés du toluène par chloruration de la chaîne latérale la vitesse de la réaction avec l'ozone décroît selon l'ordre suivant :



$$C_6H_5CH_3 > C_6H_5CH_2Cl > C_6H_5\ CHCl_2 > C_6H_5\ CCl_3$$

Dans le même ordre le pouvoir d'orientation en position méta du groupement — CX_3 s'accroît et, parallèlement, l'effet désactivant par rapport aux réactions électrophyles de substitution. La nitration du chlorure de benzyle [11] dans l'anhydride acétique se développe beaucoup plus lentement que celle du toluène [12].

Il y a donc une grande analogie entre l'action de l'ozone sur un système cyclique aromatique et une réaction électrophyle de substitution, comme par exemple la nitration et aussi la bromuration. Nous avons trouvé en outre [8] que l'ozonation du chlorobenzène ou du bromobenzène est accélérée en présence du chlorure d'aluminium ou du fluorure de bore, catalyseurs qui facilitent aussi l'introduction d'un atome de chlore ou de brome dans un noyau aromatique.

Nous avons mesuré la vitesse de l'ozonation du benzène dans le nitrométhane comme solvant et en présence de quantités variables de chlorure d'aluminium comme catalyseurs [13]. Nous avons fait varier la concentration du catalyseur de 0.04 mole à 0,16 mole par litre; la concentration du benzène était d'environ 0,16 mole par litre. La vitesse de réaction est donnée par l'équation

$$\frac{d(C_6H_6)}{dt} = [k_1 + k'_1(AlCl_3)]\ (C_6H_6)\ (O_3)$$

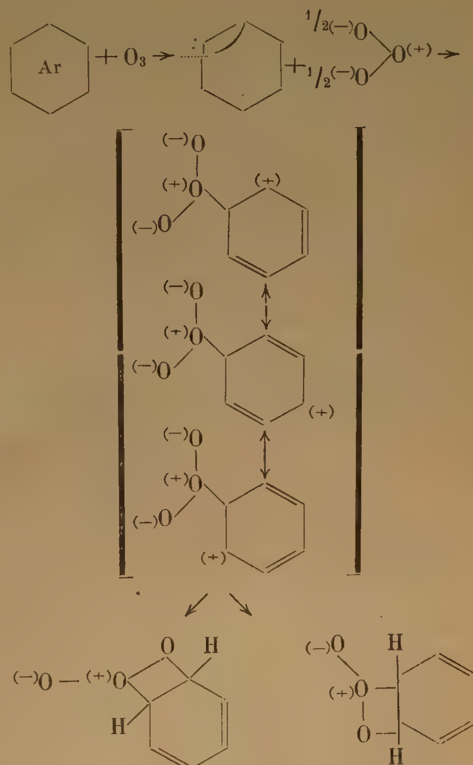
Une série de mesures à — 28° C a donné les valeurs suivantes :

$$k_1 = 2.1 \times 10^{-4}\ \text{mmole}^{-1}\ \text{litre}\ \text{min}^{-1}$$
$$k'_1 = 3.1 \times 10^{-6}\ \text{mmole}^{-2}\ \text{litre}^2\ \text{min}^{-1}$$

Le chlorure ferrique est aussi un catalyseur pour l'ozonation du benzène.

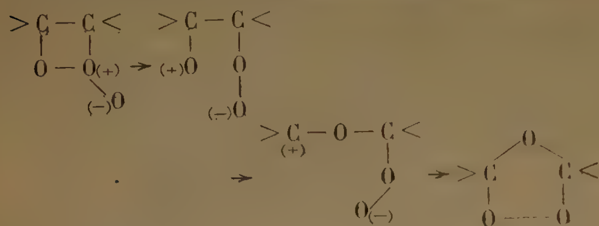
Cette analogie entre l'ozonation et les réactions électrophyles de substitution nous a fait admettre que le stade de la réaction de l'ozone avec un système cyclique aromatique qui en détermine la vitesse se développe selon un mécanisme électrophyle.

Bien qu'il existe encore plusieurs hypothèses en ce qui concerne la structure de la molécule d'ozone, on peut admettre que l'atome médian d'oxygène a une charge positive. Sous l'influence de la molécule d'ozone le noyau benzénique est polarisé, de sorte que, dans le cas limite, 2 électrons sont localisés sur un atome de carbone. Il peut se former alors une liaison homopolaire entre cet atome de carbone et l'atome d'oxygène médian de la molécule d'ozone. Le produit intermédiaire ainsi formé sera vite transformé en une des mono-ozonides qui, dans ce cas, sont identiques.



Bien que la structure de la triozonide du benzène n'ait pas été démontrée, on admet généralement qu'elle est analogue à celle que Rieche a attribué aux ozonides aliphatiques. Le produit primaire (le « molozonide ») dont la formule a été indiquée

ci-dessus, doit alors être transformé en un iso-ozonide; pour cette transformation on peut admettre un mécanisme analogue à celui proposé par CRIEGEE et LEFFLER pour le cas des ozonides aliphatiques.

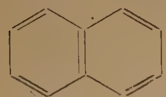


L'influence catalytique de $AlCl_3$, $FeCl_3$ ou BF_3 lors du premier stade de la réaction peut être expliquée comme étant la conséquence de la polarisation de la molécule de benzène par suite de formation de complexes; la polarisation de la molécule d'ozone peut aussi jouer un rôle. Nos expériences ne permettent pas de décider laquelle de ces hypothèses est préférable.

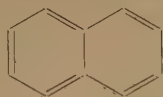
Le mono-ozonide formée selon le mécanisme mentionné ci-dessus contient dans sa molécule deux liaisons doubles; par suite il réagira rapidement avec l'ozone.

L'ozonation et l'ozonolyse du naphtalène et du 2,3-diméthyl-naphtalène.

Dans la théorie classique de la chimie organique les structures suivantes ont été discutées pour le naphtalène :



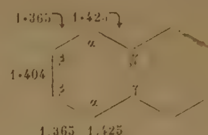
Erlenmeyer Graebe
structure symétrique



Erdmann
structures asymétriques

MARCKWALD [14], ZINCKE et plus tard FRIES et FIESER [15] ont attiré l'attention sur la différence entre les réactions de substitution de deux groupements CH qui se trouvent en position ortho par rapport au groupement OH dans le β-naphtol. Tenant compte de certaines suppositions sur le mécanisme de la substitution, cette différence de réactivité entre les deux positions ortho est compréhensible si la molécule de β-naphtol réagit selon la structure d'Erlenmeyer Graebe. FIESER [16] en conclut que la structure symétrique appartient au naphtalène et que les liaisons doubles et simples ne peuvent changer de position. Cependant d'après la théorie de la résonance, le naphtalène de même que le benzène doit être considéré comme un « hybride de résonances ».

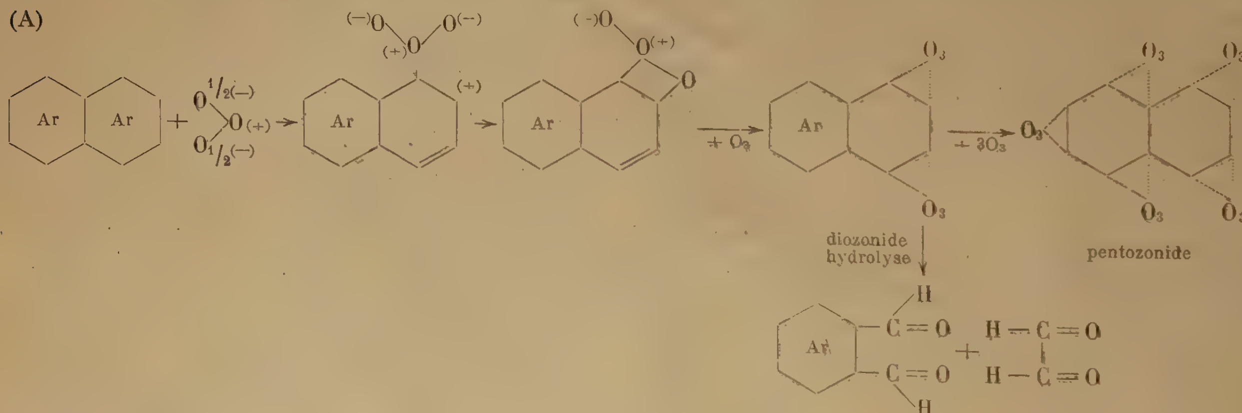
Des recherches roentgenographiques, faites avec une grande précision par ROBERTSON et ses collaborateurs [17], et par AHMED et CRUICKSHANK, ont révélé les valeurs suivantes pour les distances C — C dans le noyau naphtalénique :

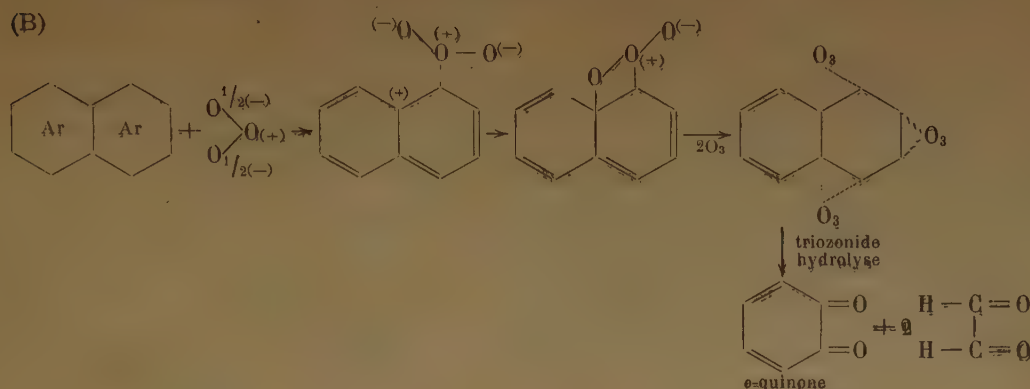


déviations normales
pour αβ 0.006 A
pour αγ 0.005 »
pour ββ 0.009 »
pour γγ 0.010 »

Déjà avant la publication de ROBERTSON, VROELANDT et DAUDEL [18] avaient donné un calcul théorique des distances interatomiques dans le noyau naphtalénique. La concordance entre le calcul et l'expérience est très satisfaisante.

Il s'ensuit que la liaison α-β présente un caractère plus prononcé de liaison double que α-γ et aussi plus que β-β. Nous verrons que ce résultat correspond à la réactivité de la molécule de naphtalène par rapport à l'ozone, réactivité qui a été étudiée par M. KAMPSCHMIDT [19]. Selon l'hypothèse de KOOYMAN et KETELAAR le noyau naphtalénique est polarisé sous l'influence de la molécule d'ozone, deux électrons π étant localisés sur un des atomes d'un noyau benzénique. A l'aide d'un calcul selon la méthode des orbitales moléculaires SIXMA [20] a démontré que la localisation de deux électrons π sur un atome de carbone α du noyau naphtalénique requiert moins





d'énergie que la localisation sur un atome β. La différence calculée entre les énergies de localisation sur les positions α et β est du même ordre de grandeur que la différence en énergie d'activation lors de la bromuration du naphtalène ([21]). Il s'ensuit qu'une molécule d'ozone réagira préférentiellement avec un atome Cα, la liaison α-β étant polarisée (schéma A). Dans ce cas le produit de réaction primaire contient un noyau aromatique. Pour des raisons énergétiques la polarisation d'une liaison α-γ (schéma B) est moins probable.

Il y a quelque temps déjà Harries et Weiss ([22]) ont trouvé que la réaction de l'ozone avec le naphtalène produit un diozonide explosif. Une mesure quantitative nous a montré que la vitesse de la réaction de l'ozone avec le naphtalène décroît rapidement après que 2.02 moles d'ozone ont été absorbés par mole de naphtalène. La réaction du diozonide formé avec l'ozone se poursuit très lentement ; le second noyau est attaqué et il se forme un pentozonide.

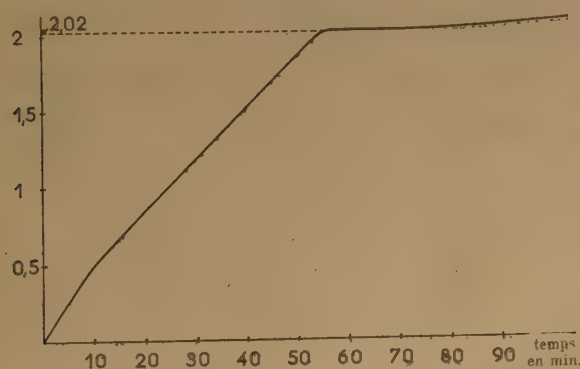
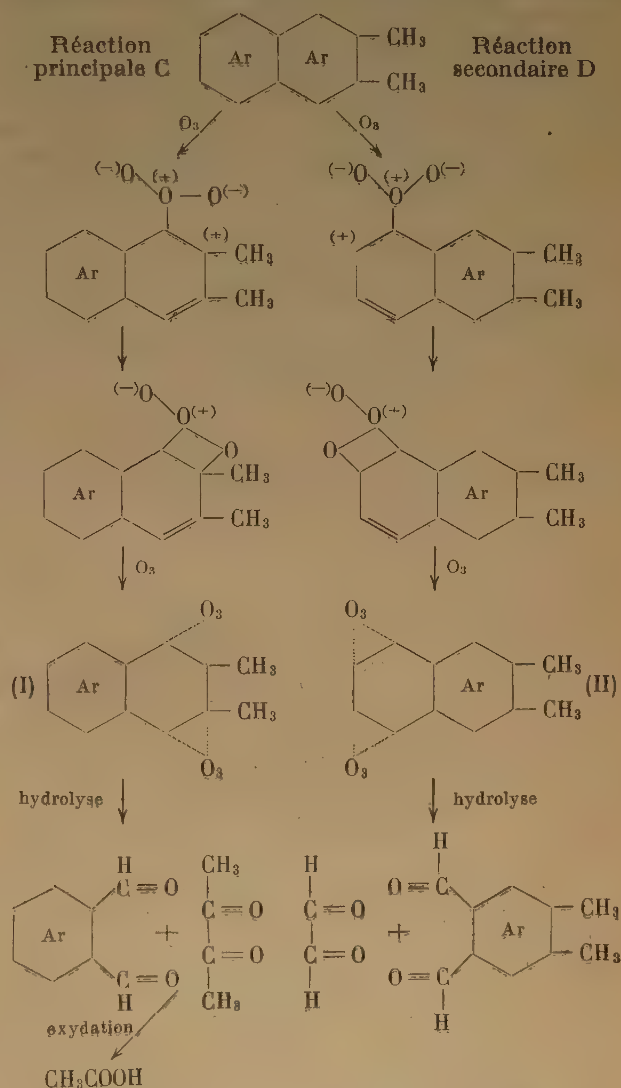


Fig. 1.

Comme produits de la scission hydrolytique du diozonide du naphtalène nous avons trouvé le glyoxal, qui a été isolé sous la forme du dioxime, et le phtaldialdéhyde, qui a été isolé sous la forme du monoxime du phtalimide. Harries et Weiss avaient déjà démontré qualitativement la formation du phtaldialdéhyde dans l'ozonolyse du naphtalène; plus tard Seekles ([23]) a isolé, comme produit de l'ozonolyse,



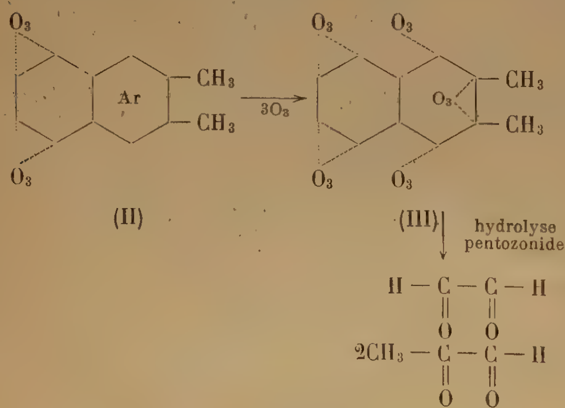
le phtaldialdéhyde (10%). Ces résultats correspondent au schéma de réaction A. Selon le schéma de réaction B

on devrait s'attendre à la formation d'un triozonide qui, par hydrolyse, donnerait l'*o*-quinone. Cependant nous n'avons pas trouvé une indication de la formation de cette substance dans l'ozonolyse du naphtalène [24].

Dans l'ozonation du 2,3-diméthylnaphtalène deux molécules d'ozone sont rapidement absorbées; après, la réaction se poursuit beaucoup plus lentement. Cependant, dans ce cas il se forme deux diozonides isomères, ce qui résulte de la nature des produits formés par la scission hydrolytique du mélange de ces diozonides.

Nous avons isolé tous les produits de décomposition qui peuvent être formés dans l'ozonolyse selon le schéma, soit comme tels, soit sous la forme de dérivés caractéristiques. A partir des rapports relatifs dans lesquels ces produits de scission sont formés il s'ensuit que l'ozonation du 2,3-diméthylnaphtalène se fait environ pour 80 % selon la réaction A et pour environ 20 % selon la réaction B. Dans les deux cas la première molécule d'ozone se localise sur une liaison α-β du noyau naphtalénique, ce qui correspond à la théorie que nous avons développé.

Parmi les produits de l'ozonolyse nous avons trouvé en outre une faible quantité de méthylglyoxal, quantité qui augmente à mesure que la réaction de l'ozone sur l'hydrocarbure est poursuivie. Le méthylglyoxal peut être formé à partir d'un pentozonide qui a été produit par la réaction poursuivie de l'ozone sur le diozonide II.

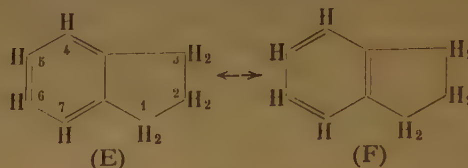


Nous avons également étudié l'ozonolyse du 1,4-diméthylnaphtalène. Ici de nouveau les résultats ont confirmé la théorie [25].

Parmi les aromatiques tricycliques nous avons étudié le comportement du phénanthrène en présence d'ozone. A — 30° C cet hydrocarbure réagit très rapidement avec une molécule d'ozone, la réaction ultérieure de l'ozone avec le mono-ozonide formé est beaucoup plus lente. Evidemment la liaison 9.10 est très facilement attaquée par l'ozone.

L'ozonolyse des diméthylindanes par rapport à l'effet dit Mills Nixon.

Le système cyclique des indanes peut être représenté par deux structures KEKULÉ :

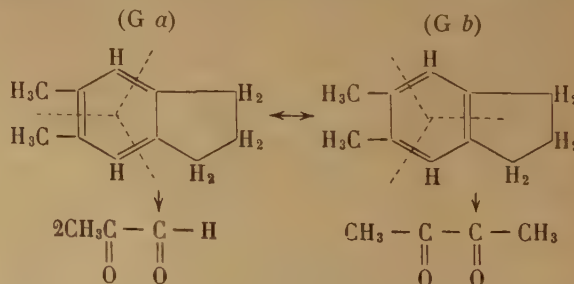


A la base de considérations géométriques MILLS et NIXON [26] ont prédit que la forme E sera exempte de tension; par contre, la forme F, où les atomes de carbone que les noyaux ont en commun sont reliés par une liaison double, présenterait une certaine tension. La forme E serait plus pauvre en énergie et plus stable que la forme F. Dans le système cyclique de l'indane l'une des deux structures KEKULÉ (E) serait fixée.

Pour prouver cette théorie MILLS et NIXON et plus tard d'autres auteurs ont examiné les différentes réactions des hydroxy-indanes et plus particulièrement la réaction avec les composés de diazonium. Les résultats expérimentaux ne donnent, généralement, pas d'appui à la conception que les liaisons simples et doubles dans l'indane seraient fixées, quoiqu'il y ait peut-être une faible préférence pour une structure unique.

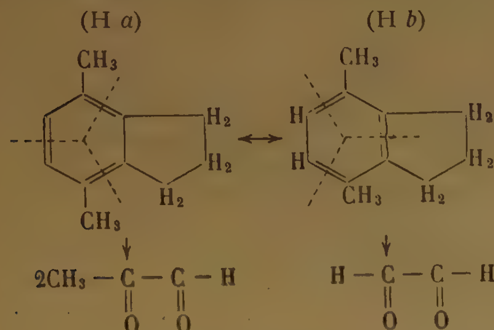
En collaboration avec de JONG [27] nous avons examiné l'ozonolyse de l'indane, du 5,6-diméthylindane (G) et du 4,7-diméthylindane (H). Dans ces cas l'application de la méthode est compliquée, parce que lors de la réaction avec l'ozone une partie de l'hydrocarbure est oxydée pour former l'α-hydrindanone. Cette oxydation se développe comme réaction secondaire et n'influe pas sur l'ozonolyse.

Par l'ozonolyse du 5,6-diméthylindane nous avons obtenu le diméthylglyoxal et le méthylglyoxal (isolés sous la forme des dioximes, rendement total 6 %). Le rapport moléculaire diméthylglyoxime : méthylglyoxim est d'environ 3 :1.



Ceci signifie que le 5,6-diméthylindane a réagi principalement selon la structure G *b* et moins selon la structure G *a*.

Par ozonolyse du 4,7-diméthylindane nous avons obtenu le glyoxal et le méthylglyoxal (isolés comme dioximes) avec un rendement total d'environ 10 % et un rapport moléculaire méthylglyoxime : glyoxime ~ 1 :1,5. Cela signifie que le 4,7-diméthylindane a réagi principalement selon la structure (H *b*) et moins selon la structure (H *a*).



Bien que pour la détermination quantitative les résultats expérimentaux donnent seulement une première approximation, on peut conclure que les diméthylindanes examinés réagissent avec l'ozone selon les deux structures de KEKULÉ; cependant, la réaction se fait préférablement selon la structure qui n'a pas été prévue par MILLS et NIXON.

Ce résultat expérimental correspond avec les calculs suivant la « méthode des orbites moléculaires »

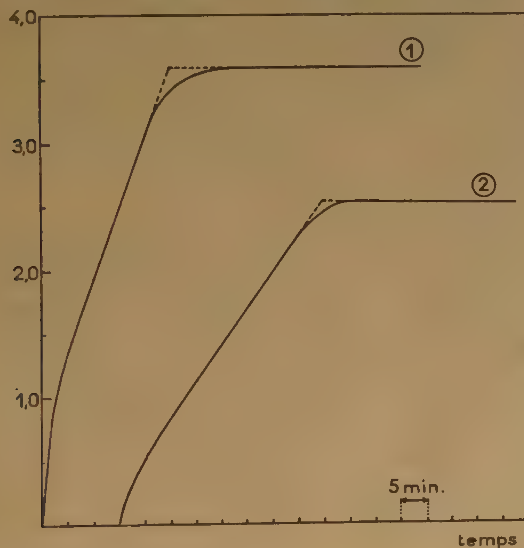


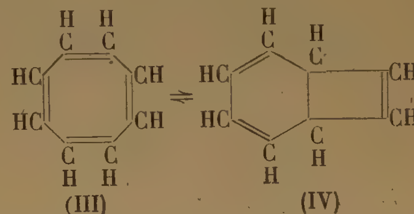
Fig. 2.

Absoption d'ozone dans le chloroforme à — 31°
(1) cyclo-octatétraène (2) oxide du cyclo-octatétraène.

de LONGUET-HIGGINS et de COULSON [28]. Ces auteurs ont conclu que les différences entre le benzène et l'indane, en ce qui concerne la longueur et l'ordre des liaisons, sont minimes, mais contraires à ce que l'on pourrait attendre suivant le théorie de MILLS et NIXON.

Des résultats intéressants ont été obtenus dans *l'ozonation du cyclo-octatétraène*, un hydrocarbure en C_8H_8, dont la molécule contient un noyau octogonal avec quatre liaisons doubles. Les propriétés physiques et chimiques de ce composé ont été examinés par plusieurs expérimentateurs. Il s'ensuit des études des spectres infra-rouge, Raman, ultra-violet, de la diffraction des électrons et des diagrammes aux rayons X, que la molécule du cyclo-octatétraène contient exclusivement des groupements CH qui sont liés alternativement par des liaisons simples et doubles. Le noyau octogonal n'est pas plan, mais il a une structure pliée. Le cyclo-octatétraène ne présente pas un caractère aromatique; c'est un composé fortement insaturé qui est métastable par rapport à son isomère, le styrène (la chaleur d'isomérisation atteint 34,5 kcal).

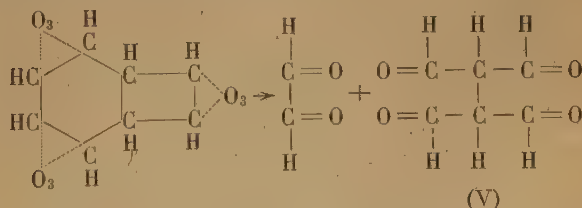
Tout cela est en rapport avec la structure III ci-dessous indiquée. Cependant les études de REPPE et coll. et de COPE et coll. ont montré que dans certaines réactions chimiques le cyclo-octatétraène réagit selon la structure III, dans d'autres selon la structure IV.



Un composé ayant la structure III devrait absorber par mole de C_8H_8 quatre moles d'ozone, selon la structure IV on s'attendrait à l'absorption de trois moles d'ozone.

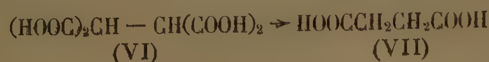
Nous trouvons que le cyclo-octatétraène réagit rapidement avec l'ozone [29], ce qui correspond à son caractère non saturé. A — 31° C il y a absorption, par mole de C_8H_8, de 3,4 à 3.5 moles d'ozone, à — 60° C l'absorption est de 3,6 moles.

Il s'ensuit que le cyclo-octatétraène réagit avec l'ozone selon les deux structures III et IV. Le triozonide, qui s'accorde avec la structure bicyclique, pourrait donner par scission hydrolytique, outre le glyoxal un tétra-aldéhyde V.



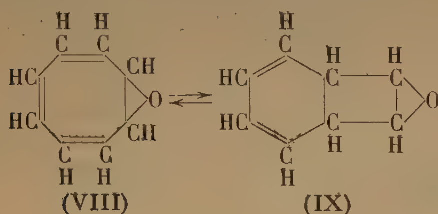
Nous avons soumis le produit de l'ozonation à une hydrolyse suivie d'un traitement au peroxyde

d'hydrogène. En plus de l'acide oxalique nous avons pu isoler de petites quantités d'acide éthane tétra carboxylique (VI) et d'acide succinique (VII). Ces composés résultent de l'oxydation de V qui est suivie de l'élimination de deux moles de CO_2; par conséquent, ils originent de la forme bicyclique IV.



Si l'on admet qu'il existe dans le cyclo-octatétraène un équilibre entre deux formes tautomères : III et IV, il résulte des mesures physiques que le mélange en équilibre ne peut contenir qu'assez peu de la forme bicyclique IV. Si l'équilibre s'établit rapidement, et si la forme IV réagit avec l'ozone plus vite que la forme III, on peut expliquer le résultatex périmental, qu'une mole d'hydrocarbure a absorbé environ 3,5 moles d'ozone. D'autre part, on peut aussi imaginer un mécanisme selon lequel le triozonide de la forme bicyclique est formé pendant l'action de l'ozone sur la forme monocyclique.

Il faut noter qu'à — 31° C, l'oxyde du cyclo-octatétraène absorbe 2,6 moles d'ozone, ce qui indique une réaction selon deux formes VIII et IX. D'autres réactions chimiques aussi indiquent que l'hypothèse que cet oxyde consiste d'un mélange équilibré des formes VIII et IX, n'est pas à exclure.



BIBLIOGRAPHIE

(1) P. W. Haayman et J. P. Wibaut. — *Rec. trav. chim.*, 1941, **60**, 842.
(2) A. Kekulé. — *Bull. soc. chim.*, 1865, **1**, 98; *Ann.* 1866, **137**, 129.
(3) A. Kekulé. — *Ann.*, 1872, **162**, 88.
(4) E. C. Kooyman et J. A. A. Ketelaar. — *Rec. trav. chim.*, 1946, **65**, 850;
E. C. Kooyman. — *Rec. trav. chim.*, 1947, **66**, 201.
J. A. A. Ketelaar et J. van Draanen. — *Rec. trav. chim.*, 1950, **69**, 477.
(5) F. Fischer et collaborateurs. — *Z. anorg. Chem.*, 1907, **52**, 202, 229; 1909, **61**, 12, 153.
(6) H. Boer. — *Rec. trav. chim.*, 1948, **67**, 217; 1951, **70**, 1020.
(7 *a*) H. Boer et F. L. J. Sixma. — *Rec. trav. chim.*, 1951, **70**, 997.
(7 *b*) F. L. J. Sixma et J. P. Wibaut. — *Rec. trav. chim.* 1951, **70**, 1005.
(8) J. P. Wibaut, F. L. J. Sixma, L. W. F. Kampschmidt et H. Boer. — *Rec. trav. chim.*, 1950, **69**, 1355 (expériences préliminaires).
(9) J. P. Wibaut et F. L. J. Sixma. — *Rec. trav. chim.*, 1952, **71**, 761.
(10) J. van Dijk. — *Rec. trav. chim.*, 1948, **67**, 945.
(11) M. L. Bird et C. K. Ingold. — *J. Chem. Soc.*, 1938, 918.
(12) C. K. Ingold et collaborateurs. — *J. Chem. Soc.*, 1931, 1959; 1949, 575.
(13) F. L. J. Sixma, H. Boer et J. P. Wibaut. — *Rec. trav. chim.*, 1951, **70**, 1005.
(14) W. Marckwald. — *Ann.*, 1893, **274**, 331; *Ann.*, 1894, **279**, 1.
(15) K. Fries et collaborateurs. — *Ann.*, 1912, **389**, 305; 1914, **404**, 50; 1927, **454**, 121; 1935, **516**, 418.
(16) L. F. Fieser dans un article intitulé : Aromatic Character dans le traité de Gilman, *Organic Chemistry*, Vol. **1**, 1942, 155.
(17) A. P. Robertson, F. R. Ahmed et D. W. J. Cruickshank. — *Acta. Cryst.* 1952, **5**, 852.
(18) C. Vroelant et R. Daudel. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, **16**, [5], 39, 217.
(19) J. P. Wibaut et L. W. F. Kampschmidt. — *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.*, 1950, **53**, 1109.
L. W. F. Kampschmidt et J. P. Wibaut. — *Rec. trav. chim*, 1954, **73**, 431.
(20) F. L. J. Sixma. — *Rec. trav. chim.*, 1949, **68**, 915.
(21) L. F. Suyver et J. P. Wibaut. — *Rec. trav. chim.*, 1945, **64**, 65.
(22) C. Harries et V. Weiss. — *Ann.* 1905, **343**, 311.
(23) L. Seekles. — *Rec. trav. chim.*, 1923, **42**, 707.
(24) Comparez L. W. F. Kampschmidt et J. P. Wibaut. — *Rec. trav. chim.*, 1952, **71**, 601.
(25) J. P. Wibaut et J. van Dijk. — *Rec. trav. chim.*, 1946 **65**, 413.
(26) W. H. Mills et J. G. Nixon. — *J. Chem. Soc.*, 1930 2510,
(27) F. P. K. de Jong. — *Thèse Amsterdam*, 1951. Ces recherches sont publiées dans le Recueil des travaux chimiques.
(28) H. C. L. Longuet-Higgins et C. A. Coulson. — *Trans. Farad. Soc.*, 1946, **42**, 756.
(29) J. P. Wibaut et F. L. J. Sixma. — *Rec. trav. chim.*, 1954, **73**, 796.

CONTRIBUTION A L'ÉLECTROCHIMIE DE L'ÉLECTRODE DE THALLIUM

par Riad Tourky et E.M. Lhairy

(Manuscrit reçu le 12.10.55).

RÉSUMÉ

Les électrodes de thallium plongées dans des solutions tampon initialement exemptes d'ions métal ne sont pas sensibles aux variations de pH entre 4 et 9, et donnent un potentiel limite de — 0,5V qui correspond à $a_{Tl^+} = 10^{-8}$. Le potentiel varie régulièrement pour les pH compris entre 9 et 12,4 et donne par extrapolation une valeur E_0 = — 0,330V., comparable à la valeur thermodynamique de E_0 pour le système Tl/Tl^+ (= — 0,336V). Ce comportement est attribué à la forte caractéristique de surtension d'hydrogène du thallium, et à l'équilibre entre la dissolution métallique et la décharge des ions H^+. Dans les solutions de nitrate thalleux, le potentiel varie linéairement en fonction de a_{Tl^+} jusqu'à 10^{-3}, concentration limite en dessous de laquelle la courbe présente une brusque discontinuité.

Les valeurs E_0' obtenues avec des électrodes prépolarisées anodiquement sont plus nobles, dans des solutions tampon, et varient irrégulièrement avec la température, donnant d'importants coefficients caractéristiques des surtensions par polarisation gazeuse. Les résultats sont expliqués par la formation d'un film étanche d'oxyde thallique à la surface de l'électrode recouverte de doublets d'oxygène.

INTRODUCTION

On sait que le thallium donne deux types de composés, à savoir les composés thalleux, monovalents, et les composés thalliques, trivalents. La différence de comportement de ces deux états de valence est caractérisé par les potentiels, le couple Tl/Tl^+ donnant un potentiel négatif et les systèmes Tl^+Tl^{+++} et Tl/Tl_2O_3 des potentiels fortement positifs. Peu de travaux ont été consacrés au potentiel de l'électrode de thallium au cours des cinquante dernières années, à l'exception de quelques études sur les couples Tl/Tl^+ et $Tl/TlCl$ (1).

L'importance croissante de ce métal dans la pratique de l'électrochimie rend souhaitable l'obtention de données plus précises sur son comportement électrochimique. L'oxydation atmosphérique et la dissolution électrochimique donnent des ions thalleux, tandis que l'oxydation anodique donne facilement la valence supérieure; le potentiel de l'électrode de thallium a, par suite, été étudié dans les conditions normales, et après prépolarisation anodique. Pour étudier le comportement du métal dans des solutions de ses ions, il faut que ce métal ne soit sensible qu'à ses ions. Ce point peut être élucidé par l'étude du comportement électrique du métal dans des solutions tampon, de pH variable, initialement exemptes d'ions de ce métal. L'oxyde thallique se formant par polarisation anodique avant le dégagement d'oxygène, on peut en outre s'attendre à ce que, par analogie avec les métaux à valence élevée avec absences d'oxydes aux points oxygène du réseau, tels que l'arsenic (3), l'antimoine (4) et l'aluminium (5), le thallium se comporte comme une électrode métal — oxyde métallique — oxygène. Dans de telles conditions, son coefficient de température devrait être très élevé, variable et comparable aux coefficients fréquemment rencontrés dans les surtensions par polarisation gazeuse (6). Le comportement d'électrodes prépolarisées anodiquement a par conséquent été étudié à diverses températures afin d'éclaircir ce point.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Le potentiel de l'électrode de thallium a été mesuré à 25° dans des solutions tampon choisies dans la série de Clark et Lubs-Ringer, avec un pH variant entre 4 et 12,4, et dans des solutions de nitrate thalleux, de concentration variant entre 3.10^{-5} et 3.10^{-1} mol/l. Les électrodes utilisées pour les études préliminaires étaient préparées par dépôt électrique à partir d'une solution concentrée de nitrate thalleux, avec une densité de courant relativement faible de 0,2 mA/cm² et des cathodes planes en platine amalgamé. La température du bain était maintenue à 50-60° C; on obtenait ainsi des dépôts brillants et adhérents. Pour les expériences suivantes, on a utilisé ces électrodes et des électrodes cylindriques coulées à partir de métal extrêmement pur.

L'action de la température sur le comportement du potentiel d'électrode du système thallium-trioxyde de thallium a été étudiée entre 20 et 48°, pour un pH variant entre 5 et 12,4. Les électrodes obtenues électrolytiquement ont été utilisées après prépolarisation anodique dans une solution 0,4 N de sulfate de sodium, avec une densité de courant d'environ 0,02 A/cm². Les cellules et les dispositifs utilisés étaient les mêmes que ceux de nos recherches antérieures (*loc. cit.*).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

A) Le comportement du potentiel d'électrode du thallium dans des solutions-tampon initialement exemptes d'ions métal et dans des solutions de nitrate thalleux.

1. *Comportement dans des solutions-tampon.* — Le résultat des mesures montre qu'après deux heures

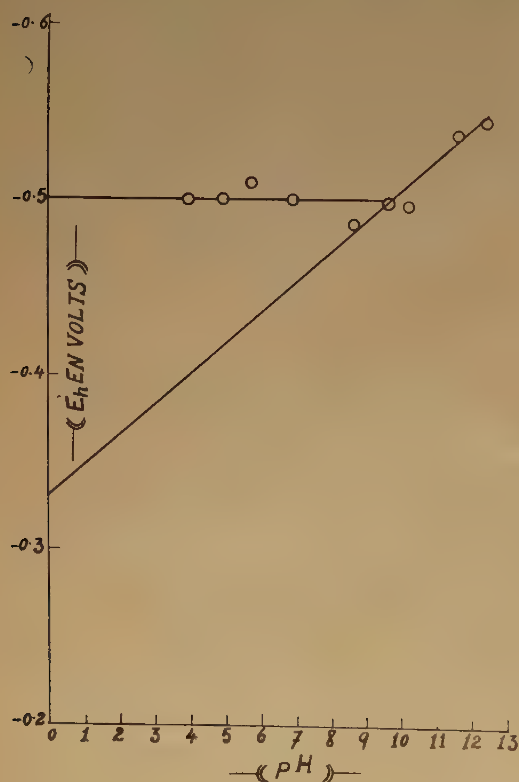


Fig. 1.

d'immersion dans des solutions-tampon, on atteint des potentiels stables, avec des écarts inférieurs à 5 mV. Les potentiels mesurés après une nuit sont aussi remarquablement constants, et légèrement inférieurs aux premières valeurs d'état stable; les écarts maximums sont relevés pour les pH 11,66 et 12,43. Une valeur $E_H = -0{,}5$ V se maintient plus ou moins constante pour les pH compris entre 4 et 9 (fig. 1), ce qui montre que l'électrode n'est pas sensible aux variations de pH dans cette plage. Le potentiel varie ensuite régulièrement jusqu'au pH 12,4 avec une pente égale à 18 mV/unité de pH; par extrapolation, on obtient $E_0 = -0{,}330$ V, valeur très comparable à la valeur E_0 thermodynamique de Tl/Tl^+ (= — 0,336 V).

Ces résultats peuvent s'expliquer par l'hypothèse qu'après l'immersion la surface du métal est propre, par suite de la solubilité de l'hydroxyde thalleux; le comportement doit être dans ces conditions celui d'un système métal-ion métal. Du fait de sa position dans la série des forces électromotrices, le thallium a une très nette tendance à passer en solution sous forme d'ions thalleux. Les ions hydrogène de la solution se déchargent simultanément et se placent d'une façon ou d'une autre à la surface du métal. Les réactions ci-dessus se déroulent indépendamment l'une de l'autre pendant un bref moment, puis le potentiel d'électrode prend une valeur telle que les deux phénomènes se déroulent à la même vitesse; ce potentiel se conserve. La surtension d'hydrogène du thallium étant relativement élevée, environ 1 volt (7), les vitesses de dissolution du métal et de décharge des ions hydrogène sont ralenties au point que le potentiel d'électrode devient pratiquement indifférent aux variations de pH. On admet donc que la surface du thallium se trouve dans ces conditions en équilibre thermodynamique avec la solution. Ceci est confirmé par la constance des potentiels après une nuit, dans toute la plage des pH étudiés, tendant dans d'étroites limites vers la valeur de — 0,5 V qui correspond à $a_{TL^+} = 2{,}0.10^{-3}$. La diminution plus ou moins régulière des potentiels du premier état d'équilibre, pour les pH compris entre 8,71 et 12,43, peut être attribuée à une augmentation de la population des ions OH^- à la surface de l'électrode, lorsque le pH augmente. L'accumulation de ces ions sur la paroi positive de la couche double freine naturellement la diffusion des ions Tl^+ vers la masse de la solution. Le fait que la pente de la courbe ne soit dans cette plage que 18 au lieu de 60 mV/unité de pH montre que l'électrode ne se comporte pas comme une électrode métal-oxyde métallique, et que la variation de potentiel provient plutôt du ralentissement de la dissolution. Cette couche peut éventuellement tendre à diffuser vers la masse de la solution, avec augmentation de l'activité des ions Tl^+. Ceci est confirmé par la dérive des potentiels après une nuit vers la valeur limite

— 0,5 V; l'écart maximum se produit pour les pH 11,66 et 12,43.

2. *Comportement dans les solutions de nitrate thalleux.* — Les résultats obtenus tant avec les électrodes obtenues par dépôt électrolytique qu'avec les électrodes cylindriques, dans des solutions de nitrate thalleux, montrent que les états d'équilibre sont

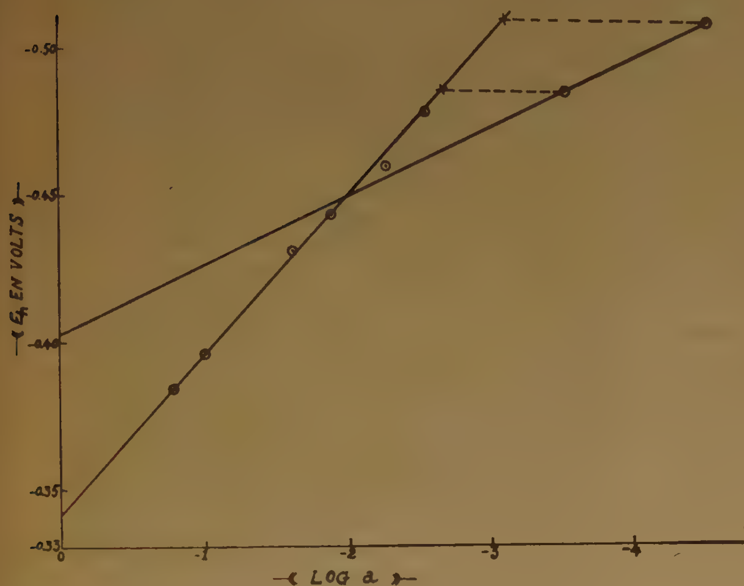


Fig. 2.

atteints au bout d'environ une demi-heure d'immersion. La figure 2 montre que les potentiels varient linéairement avec pa_{TL^+} pour une activité variant entre $1{,}6.10^{-1}$ et 3.10^{-3}. Les droites correspondant aux deux types d'électrodes ont la même pente, 56 mV/unité de pH, et donnent par extrapolation des valeurs $E_0 = -0{,}340$ et $-0{,}341$ V respectivement très voisines de la valeur E_0 thermodynamique du couple Tl/ion Tl^+ (— 0,336 V). Chaque courbe présente un coude brusque pour les activités plus faibles, et les valeurs E_H correspondantes se situent sur une autre droite à pente beaucoup plus faible.

La sensibilité remarquable du potentiel d'électrode aux variations d'activité de l'ion Tl^+, dans la zone des fortes concentrations, révèle la réversibilité du potentiel Tl/Tl^+ et l'absence de tendances à la formation de composés; cette conclusion corrobore les résultats obtenus par LEWIS et von ENDE avec des électrodes en thallium amalgamé (1). La différence entre les potentiels obtenus avec les deux électrodes pour les dilutions plus importantes peut s'expliquer à l'aide des résultats obtenus avec les solutions-tampon initialement exemptes d'ions métal et où la dissolution métallique fournit une activité ionique limite de $2{,}0.10^{-3}$. Plongés dans des solutions plus diluées, les ions métal ont tendance à quitter la

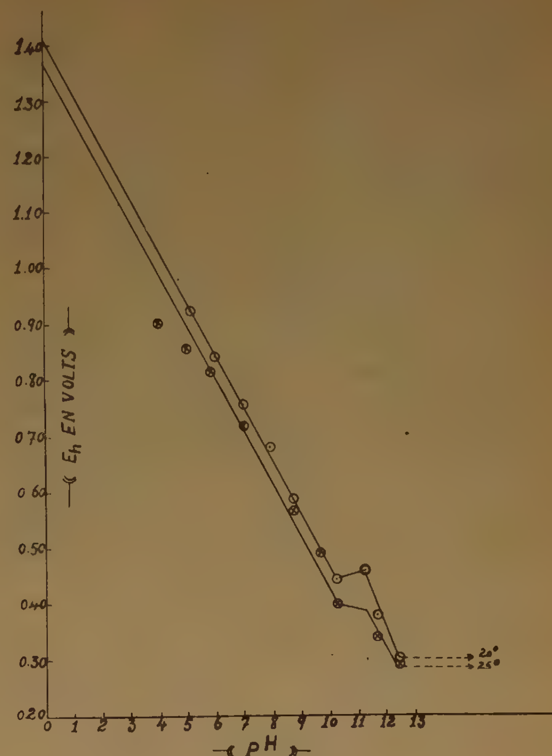


Fig. 3.

surface de l'électrode afin de réaliser cette activité limite, les potentiels correspondant alors, à l'état d'équilibre, au couple réversible Tl/Tl^+. Les hypothèses ci-dessus sont confirmées par le fait que les potentiels d'électrode observés aux dilutions élevées correspondent reversiblement aux activités $a_{TL^+} = 2{,}3.10^{-3}$ et $a_{TL} = 9{,}6.10^{-4}$mol/l respectivement (fig. 2); la première de ces valeurs est très voisine de l'activité limite atteinte dans les solutions tampon.

B) Comportement des électrodes prépolarisées anodiquement et action de la température.

Traçons E_H en fonction du pH pour diverses températures, la température variant entre 20 et 48° et le pH entre 5 et 10,2. On obtient des droites à pente pratiquement constante et égale à 90 mV/unité de pH. Il y a toujours un coude brusque entre les pH 10,24 et 11,23, puis la courbe suit une droite jusqu'au pH 12,43 (fig. 3). La pente de la courbe E_0

extrapolée — température (fig. 4) montre la variation irrégulière de E_0 avec la température.

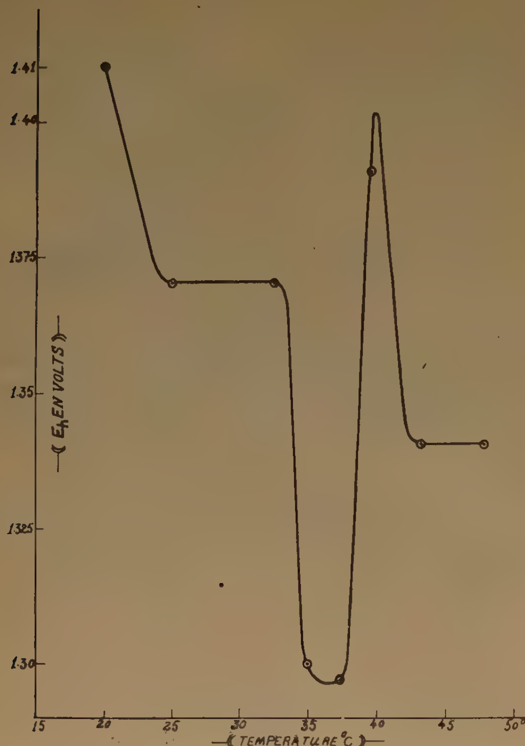
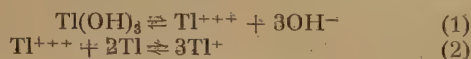


Fig. 4.

Avant de discuter les phénomènes observés sur l'électrode dans les conditions précédemment décrites, on a calculé la valeur thermodynamique de E_0 pour le couple $Tl/Tl(OH)_3$. Les ions thalliques en contact avec le métal étant en équilibre avec les ions thalleux, on peut considérer le couple $Tl/Tl(OH)_3$ comme un système complexe régi par les équilibres :



$$Tl(OH)_3 \rightleftharpoons Tl^{+++} + 3OH^- \quad (1)$$
$$Tl^{+++} + 2Tl \rightleftharpoons 3Tl^+ \quad (2)$$

La constante d'équilibre de la réaction (²), $a_{TL^{+++}}/a^3_{TL^+}$ est égale à 10^{-53}. Cette valeur montre que lorsqu'un couple $Tl/Tl(OH)_3$ est plongé dans une solution initialement exempte d'ions métal, les ions Tl^+ prédominent et le potentiel d'électrode est donné par :

$$E_h = -0,3364 + RT/F.\log a_{Tl^+}$$
$$= -0,3364 + RT/F.\log (a_{Tl^{+++}}.10^{53})^{1/3} \quad (3)$$

Par ailleurs :

$$a_{Tl^{+++}}Z = S_p/a^3_{OH^-} = S_p.a^3_{H^+}/K^3_w,$$

S_p étant le produit activité, solubilité de l'hydroxyde thallique et $K_w = 10^{-14}$ à 25°, il en résulte que :

$$a_{Tl^{+++}} = \frac{10^{43,6}}{10^{-42}} \cdot a^3_{H^+} = 10^{-1,6}.a^3_{H^+}, \quad (4)$$

et :

$$E_h = -0,3364 + \frac{RT}{F} \log (10^{51,4}.a^3_{H^+})^{1/3}$$
$$= 1,2652 - \frac{RT}{F} pH \quad (5)$$

Les électrodes utilisées dans cette étude étant prépolarisées anodiquement jusqu'au dégagement d'oxygène, le métal ainsi rendu passif peut être électrochimiquement considéré comme une électrode métal-oxyde de métal avec de l'oxygène adsorbé en surface. La porosité de ce film d'oxyde est d'environ 10^{-3} par cm² de surface (¹). Il en résulte que le comportement du système $Tl/Tl_2O_3/O_2$ plongé dans des solutions-tampon initialement exemptes d'ions métal devrait être celui d'une électrode métal-oxyde de métal soumise à l'action variable de la surtension d'oxygène et ou la polarisation due au caractère passif de la couche d'oxyde. L'oxygène adhérent à la surface rend le film cathodique par rapport au métal exposé, avec dissolution cathodique d'oxygène à la surface du film. Le processus anodique équivalent sur la surface du métal est probablement un dépôt d'oxygène avec oxydation des parties métalliques à nu, chaque ion libéré par dissolution anodique étant instantanément précipité par les ions OH^-, produits cathodiquement et se déplaçant vers l'intérieur à travers les pores. La f.é.m. d'une telle cellule locale peut s'exprimer par $e = i.w$, « i » représentant le courant et « w » la résistance dans les pores. Plus la porosité de la surface est faible, plus la résistance « w » est élevée, donc plus « e » est élevée. Une telle auto-polarisation et le potentiel créé entre l'oxygène adsorbé et les ions OH^- en solution s'ajoutent au potentiel réversible métal-oxyde de métal et provoquent la surtension observée. Ceci semble expliquer la forte valeur E'_0 atteinte à 20°, 1,410 V, comparée à la valeur thermodynamique calculée à 25°, soit 1,2652 V.

La chute rapide de E'_0 quand la température augmente de 20 à 25° peut être attribuée à la dépolarisation de certains doublets d'oxygène, le phénomène d'auto-polarisation étant sensiblement accéléré. La variation de E'_0 pour des températures comprises entre 25 et 35° est particulièrement intéressante. Alors qu'elle est remarquablement constante de 25 à 33°, E'_0 présente une chute brutale à 35°, atteignant presque sa valeur réversible. Ceci peut s'expliquer à l'aide de l'hypothèse suivante : par suite de l'hétérogénéité de la surface de l'oxyde, l'oxygène est adsorbé avec des forces de liaisons variables. La partie la plus active de la surface

adsorbe préférentiellement le gaz, libérant la plus forte chaleur d'adsorption. Les parties les moins actives de la surface sont donc recouvertes, ce qui correspond à des chaleurs d'adsorption plus faibles (9). La première diminution de potentiel correspond par suite à la dépolarisation des molécules d'oxygène à liaison lâche; cet état existe vraisemblablement entre 25 et 33°, comme le montre la constance de E_0'. Aux températures plus élevées, et par suite de l'autopolarisation accrue, les molécules à liaison plus forte sont éventuellement dépolarisées, avec diminution de la surtension. Un tel état semble régner entre 35 et 39°. Le comportement de l'oxygène sur le tungstène étaie les hypothèses précédentes. ROBERTS (10) a montré que le film atomique formé à 30° sur un fil de tungstène préalablement nettoyé contient quelques espaces représentant 1/10 de la surface disponible. Les molécules d'oxygène peuvent être adsorbées dans ces espaces, sans dissociation, l'un des atomes adhérant au métal nu et l'autre s'élevant au-dessus du premier pour constituer une seconde couche très incomplète. On suppose qu'il se forme une couche de van der Waals à liaison plus lâche au-dessus de la couche mono-atomique.

Par suite de la tendance marquée à l'oxydation, les parties métalliques à nu catalysent la réaction suivante :



$$OH^- + OH^- = H_2O + O + 2e, \qquad (6)$$

qui est probablement favorisée encore par un accroissement de température. Dans des conditions appropriées, ce phénomène peut favoriser le nouveau développement de l'oxyde et contrecarrer l'action dépolarisante d'un accroissement de température. L'augmentation rapide de E_0' observée à 39° peut être attribuée de façon plausible à un accroissement de vitesse de la réaction précédente. L'oxygène dégagé conduit à la formation d'une couche d'oxyde thallique plus ou moins étanche, rendant à nouveau l'électrode passive. Les défauts de réseau dans l'oxyde thallique étant très probablement limités aux ions oxygène, comme dans les autres trioxydes (11), l'oxygène dégagé dans la réaction ci-dessus, ou par tout autre mécanisme possible, se maintient à la surface de l'électrode et provoque la surtension. La valeur maximum de E_0' atteinte à 40°, 1,406 V, correspond virtuellement au maximum d'adsorption dans les conditions existantes. Il faut noter que cette valeur est très voisine de celle obtenue à 20°, ce qui montre la similitude des phénomènes provoquant l'oxydation du métal.

La diminution rapide de potentiel aux températures supérieures à 40°, jusqu'à 1,340 V à 43°,2, confirme le fait que l'oxygène est maintenu sur la surface de l'électrode par des forces moléculaires de van der Waals et non pas par adsorption chimique, par suite de l'énergie d'activation bien plus faible du premier mode de fixation. Cette valeur est remarquablement constante jusqu'à 48° et est comparable à celle régnant entre 25 et 33°, ce qui montre que dans les deux cas l'oxygène à liaison lâche est plus ou moins complètement libéré. La différence de potentiel entre les valeurs maximums et minimums de E_0', à 40 et 43°,2 respectivement, est égale à 66 mV, ce qui correspond environ à 6 000 cal/mol d'oxygène. Cette valeur, qui est du même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction de l'oxygène (12), fournit une preuve supplémentaire de l'adsorption physique du gaz à la surface de l'électrode.

Le coude des courbes E_H — pH se produisant entre les pH 10,2 et 11,2 (fig. 3) peut être attribué au point isoélectrique du tri-oxyde de thallium, qui se situerait donc au pH 11,2 (13).

Il faut remarquer que les phénomènes décrits ci-dessus ressemblent fortement à ceux obtenus par les auteurs au cours d'une étude précédente (14). Le fait que la variation brutale de potentiel se produise dans les deux cas à la même température, 40°, semble indiquer la prédominance d'un phénomène spécifique producteur d'oxygène, passant par un maximum à cette température caractéristique. GALECKI et JERKE (15) ont trouvé que l'eau oxygénée présente une vitesse maximum de décomposition vers 50° lorsque la réaction n'est pas catalysée, et vers 35-45° lorsqu'elle est catalysée par un hydrosol d'or modérément actif. La vitesse maximum de cette même réaction se situe vers 45-50° quand on catalyse à l'aide d'un sol de platine. Il en résulte que l'augmentation rapide de potentiel se produisant vers 40° peut être attribuée à la décomposition de l'eau oxygénée, catalysée par le métal nu (M). Il est possible que l'eau oxygénée se forme au cours d'une première étape de la réaction (1) :



$$OH^- + OH^- \rightleftharpoons H_2O_2 + 2e$$
$$H_2O_2 + (M) \rightleftharpoons H_2O_2 + O$$

FURMAN et MURRAY (16) ont signalé la formation de H_2O_2 au début de la réaction entre le mercure et l'acide chlorhydrique (en présence d'oxygène). Sa formation a également été observée par CHURCHILL (17) au cours de la corrosion d'aluminium et d'autres métaux en présence d'un excès d'oxygène, et par POLLEQUER (18) sur l'électrode à goutte de mercure, pendant l'électrolyse d'acide sulfurique et de solutions de chlorure de potassium. L'ion thalleux exercerait par ailleurs un effet auto-catalyseur sur la décomposition de l'eau oxygénée (19). SHUSHUNOV et FEDYAKOVA (20) ont trouvé en outre que la chaleur d'activation de sa décomposition sur l'antimoine est égale à 8 200 cal/mol, valeur qui concorde bien avec l'équivalent calorifique (7 000 calories environ) de discontinuité de potentiel observée par nos soins au cours d'une étude antérieure (*Loc. cit.*).

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. N. LEWIS et C. L. VON ENDE. — *J.A.C.S.*, 1910, 3?, 732.
(2) W. MACHU et E. M. KHAIRY. — *Werkstoffe und Korrosion*, 1954, **5**, 11.
(3) A. RIAD TOURKY et A. A. MOUSSA. — *J.C.S.*, 1948, 750.
(4) A. RIAD TOURKY et A. A. MOUSSA. — *J.C.S.*, 1949, 1297.
(5) A. RIAD TOURKY, E. M. KHAIRY et M. K. HUSSEIN. — En cours de publication.
(6) A. HICKLING et F. W. SALT. — *Trans. Faraday Soc.*, 1941, **37**, 333; T. ONODA, *Z. anorg. Chem*, 1927, **165**, 79; J. O' M. BOCKRIS et R. PARSONS. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 916.
(7) J. O' M. BOCKRIS. — *Trans. Faraday Soc.*, 1947, **48**, 417.
(8) R. BENOIT. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, 518.
(9) H. S. TAYLOR. — *J. Phys. Chem.*, 1926, **30**, 145.
(10) J. K. ROBERTS. — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **A 152**, 464.
(11) K. FISCHBECK. — *Z. Elektrochem.*, 1933, **39**, 316; W. JOST, — *Diffusion und Chemische Reaktion in Festen Stoffen*. Dresde et Leipzig, 1937; *Ann. Arbor.*, Michigan, 1934, 149; N. F. MOTT. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 472; ibid., 1947, **43**, 429.
(12) *Internation. Critical Tables*, 1929, vol. I, p.102.
(13) M. V. LANE. — *Z. anorg. Chem.*, 1927, **165**, 305.
(14) A. RIAD TOURKY et E. M. KHAIRY. — *J.C.S.*, 1952, 2626.
(15) GALECKI et JERKE. — *Roczniki Chem*, 1927, 7, 1.
(16) N. H. FURMAN et W. M. MURRAY. — *J.A.C.S.*, 1936, **58**, 429.
(17) J. R. CHURCHILL. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 15.
(18) H. POLLEQUER. — *C.R.*, 1947, **225**, 116.
(19) A. QUARTAROLI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1925, **55**, 619.
(20) V. A. SHUSHUNOV et K. G. FEDYAKOVA. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1949, **23**, 936.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES MÉTALLIQUES DES AMINO-ACIDES

I. — α-alanine. Méthode des variations continues.

par Jean CURCHOD

(Manuscrit recu le 29.3.55*)*

SOMMAIRE

La méthode des variations continues, basée à la fois sur des mesures spectrophotométriques et sur des mesures de potentiels a permis de mettre en évidence cinq complexes cuivriques de l'α-alanine. Deux sont formés à partir de l'ion négatif, deux à partir de l'ion dipolaire et enfin un est mixte. Les constantes apparentes de dissociation ainsi que les domaines d'existence de ces cinq complexes de formules respectives CuR^+, CuR_2, CuR^{++}, $CuR_2^{+\,+}$, CuR_2^{+} sont donnés.

I. — INTRODUCTION.

De très nombreux auteurs ont déjà étudié les complexes des amino-acides et du cuivre; mais ils ont généralement utilisé des méthodes rapides donnant des résultats, certes, assez sûrs mais toujours très fragmentaires car le but envisagé était essentiellement la seule détermination des constantes de stabilité. En particulier les zones d'existence, les courbes d'absorption et les proportions des différents complexes n'ont pratiquement jamais été données.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant de reprendre la question.

On sait [1, 2] que les acides aminés aliphatiques simples peuvent exister sous deux formes électriquement neutres : l'ion dipolaire ($R^{\pm}$) et la molécule non chargée (R), ces deux formes étant en équilibre l'une par rapport à l'autre et l'ion dipolaire étant celui qui domine.

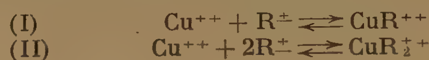
En solution acide, l'ion dipolaire s'ionise en une forme chargée positivement (R^+), tandis qu'en solution alcaline c'est en une forme chargée négativement (R^-) qu'il se transforme. Les constantes vraies K_B et K_A de ces équilibres ont été déterminées par P.K. Smith et ses collaborateurs [3]. Leurs valeurs ($K_B = 4{,}49.10^{-3}$ et $K_A = 1{,}36.10^{-10}$) sont telles que de pH = 2,5 à 8,5 environ l'ion dipolaire est prédominant mais que jusqu'à pH = 5 on doit tenir compte des ions R^+ et qu'à partir de pH = 7 les ions R^- doivent être pris en considération.

On peut donc théoriquement s'attendre à la formation de complexes soit avec la forme ion dipolaire, soit avec la forme chargée négativement de l'amino-acide; la complexion semble impossible entre l'ion R^+ de l'acide aminé et le cuivre.

Puisque le cuivre est tétracoordonné, il y a théoriquement quatre complexes possibles avec les acides aminés. Cependant il semble que ce nombre maximum n'est en règle générale jamais atteint en raison du volume occupé par le groupement amino-acide. De plus dans le cas d'une complexion grâce aux ions R^- ($H_2N - R - COO^-$) il y a certainement chélation avec le cuivre ce qui limite obligatoirement le nombre des complexes à deux.

Nous écrirons donc les différents complexes en nous limitant à deux dans chaque cas.

Avec l'ion dipolaire les deux complexes possibles sont CuR^{++} et $CuR_2^{+\,+}$ dont les équilibres de formation sont les suivants :



(I) $$Cu^{++} + R^{\pm} \rightleftharpoons CuR^{++}$$
(II) $$Cu^{++} + 2R^{\pm} \rightleftharpoons CuR_2^{+\,+}$$

Les constantes de dissociation sont :

(1) $$\frac{[Cu^{++}][R^{\pm}]}{[CuR^{++}]} = K_1 \text{ vrai}$$

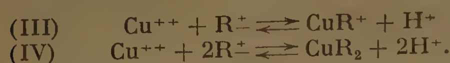
(2) $$\frac{[Cu^{++}][R^{\pm}]^2}{[CuR_2^{++}]} = K_2 \text{ vrai.}$$

Les quantités [ ] représentent les activités des différentes formes tandis que les concentrations seront indiquées par des parenthèses ( ).

Il nous est impossible de préciser si ces complexes se forment à partir des ions dipolaires (liaison covalente) ou bien grâce aux molécules non chargées (transfert de deux électrons); l'équilibre existant entre ces deux formes pouvant être aussi bien déplacé vers l'une que vers l'autre. Nous avons choisi d'écrire la formation de ces complexes avec l'ion dipolaire mais il est bien évident que l'on pourrait les écrire de même avec la forme « molécule non chargée ».

La formation des complexes avec l'ion chargé négativement a certainement lieu d'une manière indirecte car expérimentalement nous verrons que ces complexes se forment bien avant pH = 7, pH

auquel normalement il n'y a pas lieu de tenir compte de ces ions R^-. Il y a deux complexes théoriquement possibles dont les équilibres de formation sont les suivants :



$$\text{(III)} \qquad Cu^{++} + R^{\pm} \rightleftharpoons CuR^+ + H^+$$
$$\text{(IV)} \qquad Cu^{++} + 2R^{\pm} \rightleftharpoons CuR_2 + 2H^+.$$

Il n'y a pas lieu d'imaginer d'autres complexes puisque l'anion R^- est un groupement bidentate ([4]) qui dans la chélation occupe deux des quatre liaisons de coordination du cuivre.

Les constantes de dissociation des deux complexes seront :

$$(3) \qquad \frac{[Cu^{++}][R^-]}{[CuR^+]} = K'_1 \text{ vrai}$$

$$(4) \qquad \frac{[Cu^{++}][R^-]^2}{[CuR_2]} = K'_2 \text{ vrai.}$$

Enfin il est bien évident qu'un complexe contenant à la fois un ion dipolaire et un ion négatif est également possible :



$$\text{(V)} \qquad Cu^{++} + 2R^{\pm} \rightleftharpoons CuR_2^+ + H^+.$$

Sa constante de dissociation sera

$$(5) \qquad \frac{[Cu^{++}][R^{\pm}][R^-]}{[CuR_2^+]} = K''_2 \text{ vrai.}$$

En règle générale, ce sont les concentrations et non les activités que nous pouvons atteindre expérimentalement. De ce fait les constantes que nous calculerons seront les constantes apparentes des cinq complexes, constantes obtenues en remplaçant dans les équations (1) à (5) les activités par les concentrations.

En conséquence, nous serons forcés par la suite, d'utiliser non pas les constantes vraies K_A et K_B des équilibres de l'α-alanine mais les constantes apparentes K'_A et K'_B. Les valeurs dont nous nous sommes servies ($K'_A = 2{,}06.10^{-10}$ $K'_B = 4{,}53.10^{-3}$) sont celles de Czarnetsky et Schmidt ([5]).

Nous avons donc théoriquement la possibilité de cinq complexes, deux à partir de l'ion dipolaire ou de la molécule neutre, deux à partir de l'ion négatif et un à partir de ces deux formes. Pour simplifier, nous désignerons dans la suite de ce travail, ces cinq complexes par CuR^{++}, $CuR_2^{\pm+}$, CuR^+, CuR_2 et $CuR_2^{\pm}$ bien que la lettre R ne représente pas le même groupement dans ces différents composés.

Mais la méthode expérimentale que nous allons employer ne donne directement que le nombre de groupements complexants fixés à un atome central sans pouvoir préciser la charge de l'ion formé.

C'est pour cela que nous parlerons en règle générale des complexes Cu-(α-alanine) et Cu-(α-alanine)$_2$ (ou CuR et CuR_2), nous réservant de montrer le moment venu qu'ils représentent, en réalité, la somme de deux ou plusieurs autres que nous caractériserons chacun par la détermination de leur constante de stabilité.

II. — PRINCIPE DE LA METHODE.

Nous n'avons pas pu utiliser la méthode des variations continues telle qu'elle est indiquée par P. Job ([6]) puisqu'elle n'est pratiquement applicable que dans le cas de la formation d'un seul complexe.

C'est pourquoi nous avons employé conjointement la spectrophotométrie et la potentiométrie, méthode déjà utilisée par Mlle Quintin ([7]) pour les complexes du cuivre et du glycocolle.

La spectrophotométrie dans laquelle on mesure la densité optique $\Delta = \log \frac{I_0}{I}$ de la solution étudiée en fonction de la longueur d'onde permet d'une part la mise en évidence qualitative des complexes en utilisant la méthode des variations continues retouchée pour le cas de deux complexes, d'autre part la détermination de la concentration d'un des complexes de la solution.

La potentiométrie elle, nous permettra d'obtenir la concentration du cuivre libre pour les mêmes solutions.

1. Mise en évidence qualitative des composés. Étude spectrophotométrique.

Étant donné des solutions mères de cuivre et d'alanine de même concentration a, toutes deux préparées dans une solution saline de concentration $c \gg a$, on effectue des mélanges en proportions variées : x cm³ de la solution de cuivre, et $(1 - x)$ cm³ de celle d'amino acide avec $o < x < 1$. Nous utilisons une solution saline très concentrée de façon que la force ionique reste constante dans tous les mélanges; ceci est indispensable d'une part pour que la méthode des variations continues soit valable, et d'autre part pour que les constantes de dissociation des complexes, calculées pour chaque valeur du pH, soient indépendantes de la valeur de x.

Les courbes $\Delta = f(\lambda)$ ne permettent pas d'obtenir d'indications précises sur les différents complexes formés. Par contre, l'étude des courbes

$$y = \Delta - \Delta_0 = f(x)$$

est très intéressante, Δ_0 étant la valeur de la densité optique de la solution s'il ne se produisait aucune réaction entre le cuivre et l'amino-acide.

Dans le cas d'une seul complexe, P. Job a montré que l'abscisse x_M des maxima ou des minima de ces

courbes permettait de déterminer l'indice du complexe CuR_m par la relation simple :

$$m = \frac{1 - x_M}{x_M}.$$

Dans le cas de deux complexes, CuR_m et CuR_p, le calcul peut également être effectué et l'on trouve que les courbes $y = f(x)$ présenteront un maximum ou un minimum en même temps que (CuR_m), soit quand (CuR_p) sera nul ou négligeable (nous sommes alors ramenés au cas d'un seul complexe), soit quand $(\varepsilon_p - \varepsilon_0)$ sera nul pour une longueur d'onde donnée, ε_p et ε_0 étant les coefficients d'extinction moléculaire respectivement du complexe CuR_p et du cuivre. Dans ce dernier cas, on montre que :

$$(6) \qquad x_M = \frac{1}{m+1} - \frac{p(m-p)(CuR_p)}{(m+1)a}$$

Appliquons cette relation au cas qui est vraisemblablement le nôtre, de deux complexes CuR et CuR_2.

La courbe : $y = f(x)$ est maximum en même temps que (CuR) lorsque $\varepsilon_2 - \varepsilon_0 = 0$ et l'on a alors :

$$(7) \qquad x_M = \frac{1}{2} + \frac{(CuR_2)}{a}$$

tandis que lorsqu'un seul complexe existe, nous avons simplement : $x_M = 1/2$.

Nous voyons tout de suite que le maximum sera d'autant plus déporté vers $x = 1$, que le rapport $(CuR_2)/a$ sera plus grand.

Si nous cherchons maintenant à obtenir la position du maximum dans le cas où : $\varepsilon_m = \varepsilon_0$, c'est-à-dire la valeur de x pour laquelle y sera maximum en même temps que (CuR_p), nous trouvons en permutant les lettres m et p dans l'équation (6) une expression qui, appliquée au cas de nos deux complexes CuR et CuR_2 donne immédiatement :

$$(8) \qquad x_M = \frac{1}{3} - \frac{(CuR)}{3a}$$

alors que pour un seul complexe CuR_2 nous aurions : $x_M = 1/3$.

Par conséquent, si la concentration de CuR n'est pas trop grande, le maximum de la courbe $y = f(x)$ se produira encore au voisinage de $x = 1/3$; mais, si le terme $(CuR)/3a$ est grand, ce maximum pourra être déporté vers $x = 0$.

En conclusion, cette méthode permet de déterminer l'existence de deux complexes de type CuR et CuR_2 car les valeurs des abscisses des maxima sont assez différentes l'une de l'autre. En outre, l'écart entre x_M et 1/2 ou 1/3 donnera une indication sur la concentration de l'un des complexes, à condition bien entendu que $(\varepsilon_2 - \varepsilon_0) = 0$, ou $(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) = 0$.

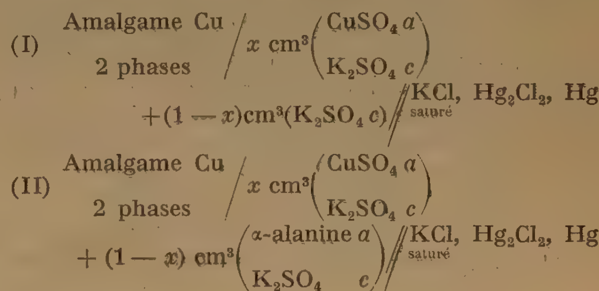
Enfin, si l'on fait le calcul dans le cas le plus général de $p + q$ complexes, l'abscisse du maximum de la courbe $y = f(x)$ pour le complexe d'indice m tel qu'il y ait p complexes d'indices plus petits que m et q complexes d'indices plus grands est donnée par une relation montrant que sa valeur sera d'autant plus éloignée de la valeur théorique $\frac{1}{m+1}$ que le nombre des complexes et leurs concentrations respectives sont plus grands.

2. Étude quantitative. Détermination des concentrations des différents constituants de la solution.

Comme nous l'avons vu ci-dessous, à partir des solutions mères de cuivre et d'α-alanine nous formons à pH constant, un certain nombre de mélanges que nous étudions d'une part potentiométriquement, d'autre part spectrophotométriquement. La première méthode nous permettra de calculer la concentration du cuivre libre de la solution tandis que la deuxième nous permettra d'obtenir celle d'un des complexes formés.

a) *Détermination du cuivre libre.*

La méthode la plus sûre pour la détermination de la concentration en Cu^{++} libre est la méthode électrométrique qui consiste à mesurer les différences de potentiel des deux chaines suivantes :



(I) Amalgame Cu 2 phases / x cm³ ($CuSO_4$ a ; K_2SO_4 c) + $(1 - x)$cm³(K_2SO_4 c) // KCl saturé, Hg_2Cl_2, Hg

(II) Amalgame Cu 2 phases / x cm³ ($CuSO_4$ a ; K_2SO_4 c) + $(1 - x)$ cm³ (α-alanine a ; K_2SO_4 c) // KCl saturé, Hg_2Cl_2, Hg

Leurs forces électromotrices respectives sont :

$$(9) \qquad E_I = E_c - E_0 - 2{,}302 \frac{RT}{2F} \log \cdot ax \cdot f_{Cu^{++}} + \pi$$

$$(10) \qquad E_{II} = E_c - E_0 - 2{,}302 \frac{RT}{2F} \log \cdot (Cu^{++}) \cdot f_{Cu^{++}} + \pi'$$

où : E_c est le potentiel de l'électrode au calomel (électrode de référence), E_0 le potentiel normal de l'amalgame de cuivre (Cu^{++}) et $f_{Cu^{++}}$ la concentration et le coefficient d'activité de l'ion Cu^{++} ; ce dernier est d'ailleurs le même dans les deux solutions I, et II puisque la force ionique est constante. Enfin π et π' sont les potentiels de diffusion correspondants aux deux jonctions liquides.

Dans une étude (non publiée) des complexes de l'iodure de cadmium, Mlle QUINTIN a montré que les potentiels de diffusion pour des chaînes analogues devaient être sensiblement égaux. De ce fait nous prendrons $\pi = \pi'$. Par conséquent, en retranchant membre à membre les relations (9) et (10), on obtient :

$$(11) \qquad \log \frac{(Cu^{++})}{ax} = \frac{E_I - E_{II}}{2{,}302\,RT/2F}$$

relation qui nous permet, à condition bien entendu d'opérer avec la même électrode de référence et le même amalgame de cuivre, d'obtenir la concentration en ions Cu^{++} de la solution.

b) *Détermination de la concentration des complexes.*

La méthode que nous utilisons a été indiquée par P. JOB [6]; elle n'est valable que dans le cas de la formation de deux complexes seulement et à condition encore qu'il existe un intervalle de pH, où l'un disparaisse au profit de l'autre. Elle peut aussi être employée dans le cas qui est le nôtre, de la formation de plus de deux complexes à condition que ceux-ci ne soient que de deux types différents (les complexes de même type étant seulement chargés différemment). Il faut, dans ce cas, faire l'hypothèse suivante : tous les complexes du même type ont le même spectre quelle que soit leur charge. C'est une hypothèse que nous avons faite et qui est confirmée par la concordance des résultats obtenus.

Si donc l'on construit, pour une valeur de x constante et pour différentes longueurs d'onde, les courbes $\Delta = f(\text{pH})$ on s'aperçoit que chacune de ces courbes tend vers une limite lorsque le pH atteint une certaine valeur. On peut alors, pour chaque longueur d'onde, en prenant comme unité d'absorption, cette absorption limite, Δ_{lim}, construire les variations de la quantité

$$(12) \qquad z = \frac{\Delta - \varepsilon_0(Cu^{++})}{\Delta_{lim.}} = f(pH).$$

On obtient un réseau de courbes tel que celui de la figure 9.

Pour les faibles longueurs d'onde toutes ces courbes se superposent exactement. Comme de plus, elles ne présentent pas de maxima, nous pouvons admettre qu'elles correspondent uniquement à l'absorption du complexe final (ou de l'ensemble des complexes finaux de même type, mais de charges différentes) et que par conséquent, le ou les complexes intermédiaires n'absorbent pas pour ces longueurs d'onde.

Cette courbe permet donc de calculer, en fonction du pH, la concentration totale des complexes de la deuxième forme :

$$(13) \qquad (CuR_2\ \text{total}) = (CuR_2^{++}) + (CuR_2^{+}) + (CuR_2)$$

et on peut donc écrire :

$$(14) \qquad \frac{(CuR_2\ \text{total})}{ax} = \frac{\Delta - \varepsilon_0(Cu^{++})}{\Delta_{lim.}}$$

ax étant la valeur ayant servi à construire le réseau de courbes : $z = f(\text{pH})$.

Nous pouvons donc déterminer dans chaque mélange la concentration en complexe (CuR_2 total). Comme nous possédions déjà par ailleurs celle des ions Cu^{++} libres, nous pourrons également déterminer les concentrations (CuR total) et (R libre) à l'aide des deux relations :

$$(15) \qquad ax = (Cu^{++}) + (CuR\ \text{total}) + (CuR_2\ \text{total})$$

$$(16) \qquad a(1-x) = (R\ \text{libre}) + (CuR\ \text{total}) + 2(CuR_2\ \text{total}).$$

Nous pouvons donc obtenir pour chaque pH et pour chaque valeur de x les concentrations globales des quatre constituants des solutions. A partir de celles-ci, nous pourrons déterminer les courbes de leurs pourcentages en fonction du pH, les variations de leurs teneurs pour un pH donné en fonction des concentrations initiales en cuivre et les constantes de dissociation dites globales des complexes Cu (α-alanine) et Cu (α-alanine)$_2$ pour chaque pH.

C'est à partir de ces constantes k_1 et k_2 définies par :

$$(17) \qquad \frac{(Cu^{++})\,(R\ \text{libre})}{(CuR\ \text{global})} = k_1 \qquad \frac{(Cu^{++})\,(R\ \text{libre})^2}{(CuR_2\ \text{global})} = k_2$$

que nous nous efforcerons de montrer quels sont ceux des complexes dont les formules ont été établies ci-dessus (CuR^{++}, CuR^{+}, CuR_2^{++}, CuR_2^{+}, et CuR_2) qui se forment effectivement.

Nous calculerons alors leurs constantes de dissociation propres.

Enfin, à l'aide des résultats obtenus nous construirons les courbes d'absorption de chacun des complexes trouvés.

III. — PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. Appareillage et Technique.

Tous les produits employés sont des produits R.P. purs pour analyses recristallisés plusieurs fois, à l'exception des acides aminés qui sont des produits Hofmann-Laroche de pureté garantie et qui n'ont pas été recristallisés.

Les solutions utilisées sont 0,02 M en $CuSO_4$ et en α-alanine, toutes deux préparées dans une solution K_2SO_4 0,5 M.

Nous avons effectué dans chaque série à pH constant, dix mélanges de 120 cm³ au total : 60 cm³ K_2SO_4, n cm³ $CuSO_4$, $(60 - n)$ cm³ α-alanine, n étant successivement 6, 12, 18 ..... 60 cm³. Ces

dix mélanges sont amenés au pH voulu par addition de quelques gouttes de KOH ou de H_2SO_4 suffisamment concentrés pour que la variation de volume produite soit négligeable. Les pH sont mesurés à l'électrode de verre au moyen d'un pH mètre Radiometer 22 au 1/10 d'unité pH.

L'oxygène de l'air ayant une grosse influence sur l'oxydation de l'amalgame de cuivre servant d'électrode, les solutions mères ont été faites avec de l'eau bouillie et nous faisons barboter dans les différents mélanges pendant au moins 15 mn avant les mesures, de l'azote spécial « R » soigneusement débarrassé de ses traces d'oxygène par passage sur une colonne d'hydrosulfite de sodium suivi de barbotages successifs dans des solutions de H_2SO_4, KOH puis dans l'eau.

Mesures potentiométriques.

L'électrode de cuivre employée est un amalgame de cuivre à 3 % obtenu par électrolyse.

L'électrode à calomel utilisée est du type électrode à KCl saturé et les forces électromotrices sont mesurées à l'aide d'un potentiomètre A.O.I.P. au 1/10 de millivolt.

Les mesures sont effectuées à $25^o \pm 0{,}01$ en utilisant un thermostat à eau.

Mesures spectrophotométriques.

Préalablement à toute expérience nous avons vérifié que dans le domaine de longueurs d'ondes utilisées le sel neutre employé comme solution de base ne formait de complexes ni avec les ions Cu^{++} ni avec l'acide aminé.

Puis, après avoir mesuré les potentiels des divers mélanges définis ci-dessus, pour un même pH, on détermine leurs densités optiques au moyen d'un spectrophotomètre Beckman.

Les cuves employées sont presque toujours des cuves de 1 cm d'épaisseur. Dans quelques cas assez rares où l'absorption était très faible nous avons employé des cuves de 10 cm mais les résultats obtenus ont été ramenés à 1 cm.

Les mesures sont effectuées de 4 800 Å à 11 000 Å de 100 en 100 Å et à la température du laboratoire (*) c'est-à-dire $20^o \pm 1^o$.

2. Mise en évidence qualitative des composés.

Nous avons fait treize séries d'expériences, respectivement à chacun des pH suivants : 2,00-3,10-3,55-4,00-4,40-4,75-5,25-5,70-6,10-6,50-7,10-7,95-8,50-mais seules les séries correspondant aux neuf premiers pH sont complètes. En effet, au-delà de pH = 6,10 l'électrode à amalgame de cuivre n'a plus aucune stabilité ; de plus certains des mélanges précipitent par suite de la valeur élevée du pH.

a) Etude aux pH *très acides :*

Jusqu'à pH = 2,00 il ne se forme aucun complexe. D'une part, les mesures potentiométriques effectuées en présence ou en l'absence d'α-alanine donnent sensiblement les mêmes valeurs des f.e.m. pour chaque valeur de x. D'autre part, le réseau des courbes $\Delta = f(\lambda)$ montre que la longueur d'onde du maximum d'absorption est indépendante de x et correspond à celle de $CuSO_4$. Bien plus, les ordonnées des maxima sont proportionnelles aux concentrations ax en cuivre total.

Mais à partir de pH = 3,00 ces courbes spectrophotométriques présentent un léger déplacement du maximum vers les petites longueurs d'onde lorsque x passe de 1,0 à 0,1. (La fig. 1 représente ces courbes

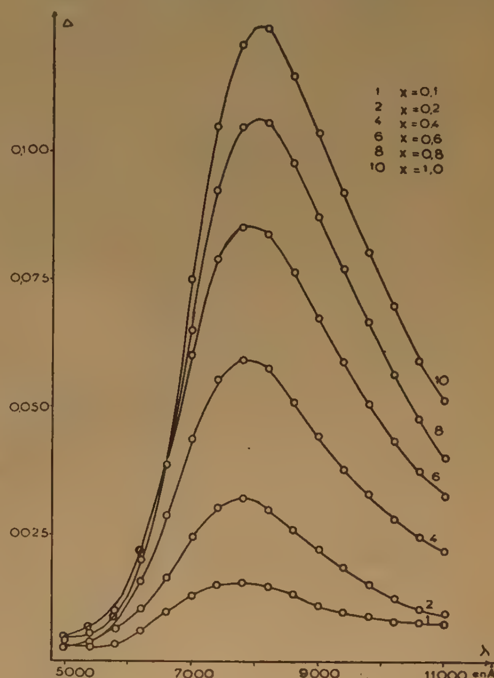


Fig. 1.

pour pH = 3,55.) Cela prouve la présence d'un autre corps coloré que Cu^{++} en quantités très faibles.

Ce résultat est confirmé par les courbes

$$y = \Delta - \Delta_0 = f(x)$$

qui pour un petit nombre de longueurs d'onde,

(*) Etant donné que les constantes de stabilité varient très peu avec la température et que dans la région visible les mesures faites au spectrophotomètre BECKMAN sont assez peu précises, les résultats obtenus à 20° doivent être très voisins de ceux que l'on obtiendrait à 25° et par conséquent pourront être couplés avec ceux de la potentiométrie.

ont un maximum, peu accentué d'ailleurs, pour $x = 0,5$ (fig. 1 bis).

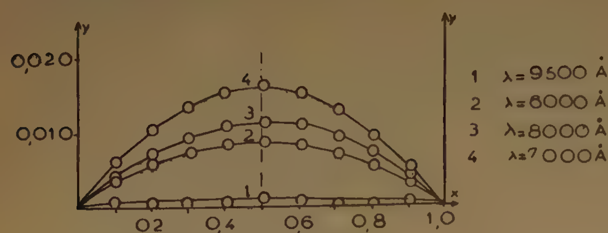


Fig. 1 *bis*.

Nous pouvons donc en conclure que jusqu'à pH = 2,00 il n'y a pas formation de complexe du moins en quantité appréciable mais que, à partir de pH = 3,00, le complexe CuR commence à apparaître, sa concentration étant d'ailleurs assez faible devant celle des ions Cu^{++} libres.

On verra plus loin qu'il existe également pour ces pH de très légères quantités du complexe CuR_2. Si l'on n'arrive pas à le mettre qualitativement en évidence, cela est dû aux très faibles valeurs de la densité optique pour des longueurs d'onde inférieures à 6 000 Å, domaine dans lequel ce complexe devrait justement apparaître spectrophotométriquement.

b) Etude aux pH *intermédiaires* (4,00 *à* 6,50 *environ*).

Nous venons de voir qu'à partir de pH = 3,10 environ, les mesures potentiométriques et spectrophotométriques permettaient de caractériser l'apparition de nouveaux composés entre le cuivre et l'α-alanine.

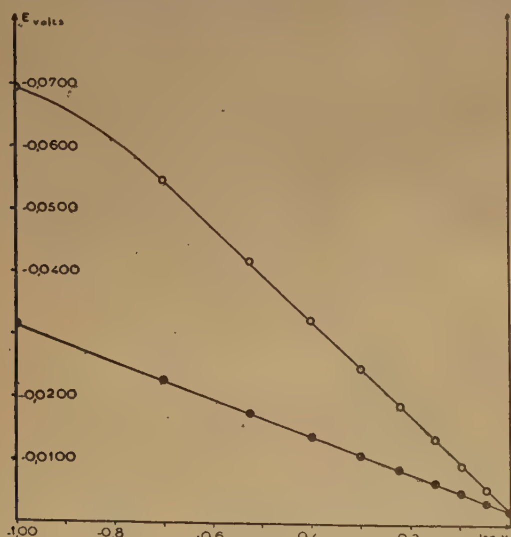


Fig. 2.
• Mélanges sans α-alanine
o Mélanges sans α-alanine

Les résultats aux pH intermédiaires sont encore plus nets. L'écart entre les courbes $E = f(x)$ avec et sans α-alanine est d'autant plus accentué que le pH est plus élevé. Ainsi à pH = 5,25 par exemple cet écart est très notable ce qui signifie qu'une grande partie du cuivre n'est plus libre (fig. 2).

En outre, les maxima des courbes spectrophotométriques $\Delta = f(\lambda)$ se déplacent d'autant plus vers

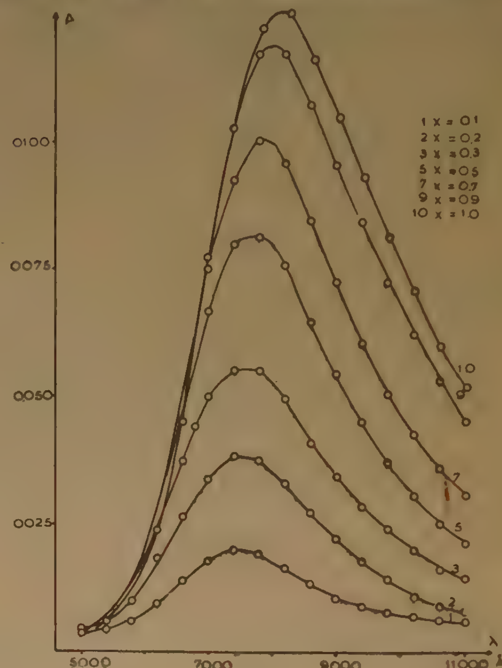


Fig. 3.

les faibles longueurs d'onde, que le pH est plus élevé et la valeur de x plus faible (fig. 3 et 4).

Les courbes $y = \Delta - \Delta_0 = f(x)$ à différentes longueurs d'onde (fig. 3 bis) pour le pH = 4,00 montrent que le maximum de celles comprises entre 6 500 Å et 8 250 Å a lieu très exactement pour $x = 0,5$. Par contre, pour $\lambda < 6\,500$ Å, nous décelons un léger déplacement du maximum vers la gauche, mais néanmoins pour aucune longueur d'onde les maxima ne se produisent pour $x = 0,33$.

Or, dans la partie théorique, nous avons montré que les position des maxima des courbes $y = f(x)$ ne pouvaient indiquer l'existence des complexes CuR ou CuR_2, que si respectivement les quantités $\varepsilon_2 - \varepsilon_0$ ou $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ sont nulles. L'étude des courbes d'absorption des différents constituants des solutions (voir ci-dessous), nous a permis de déterminer que :

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_0 \text{ pour } 7\,700\text{ Å} < \lambda < 8\,100\text{ Å}$$

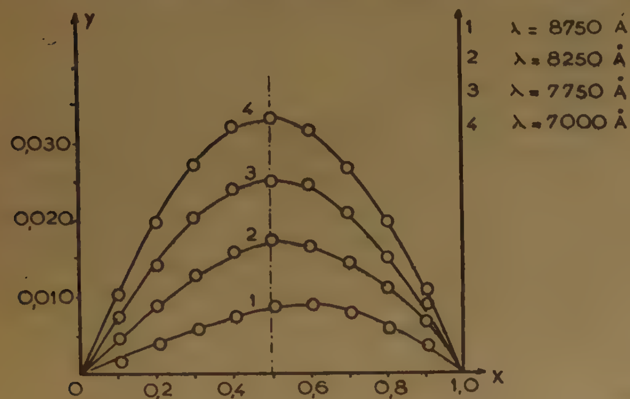
et que :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 \text{ pour } \lambda < 5\,800\text{ Å}.$$

De ce fait, si pour une longueur d'onde située dans le premier domaine nous observons un maximum

de la courbe y, pour $x = 0{,}5$ cela signifiera d'une manière absolue l'existence du complexe CuR. Au contraire, si pour une longueur d'onde située dans le deuxième domaine, nous trouvons un maximum pour $x = 1/3$, nous pouvons certifier que le complexe CuR_2 existe effectivement.

Par conséquent, ce que nous venons de dire au



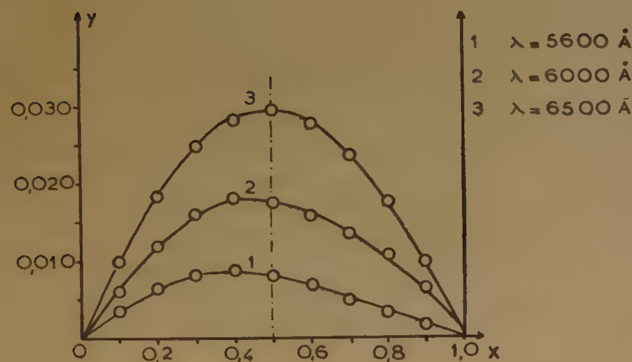


Fig. 3 *bis*.

sujet des courbes de la figure 3 bis, permet de conclure à l'existence certaine du complexe CuR à pH = 4,00. Il est de plus vraisemblable qu'à ce pH il se forme de faibles quantités d'un autre complexe qui est sans doute CuR_2, mais sa concentration reste certainement assez petite. En effet, d'une part nous n'observons aucune incidence sur l'abscisse du maximum du CuR comme cela devrait se produire, si CuR_2 existait en grandes quantités. D'autre part, les abscisses des maxima des courbes pour $\lambda < 5\,800$ Å n'étant jamais situées à $x = 0{,}33$, cela prouve que CuR est très nettement prédominant par rapport à CuR_2.

Les courbes obtenues à pH = 5,70 sont représentées par la figure 4 bis.

Pour $\lambda = 7\,750$ Å et 8 000 Å elles possèdent un maximum pour $x = 0{,}52 - 0{,}53$ tandis que pour $\lambda = 5\,000$ à 5 800 Å les maxima ont lieu pour x compris entre 0,3 et 0,33.



Fig. 4.

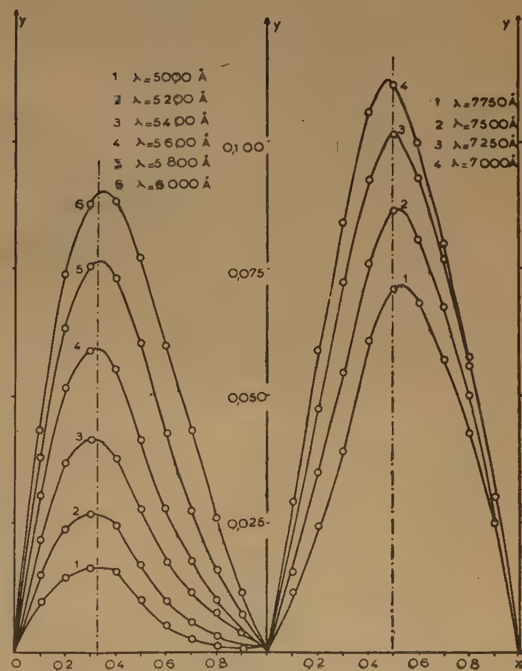


Fig. 4 *bis*.

Nous pouvons donc en conclure d'une manière très affirmative l'existence de deux complexes,

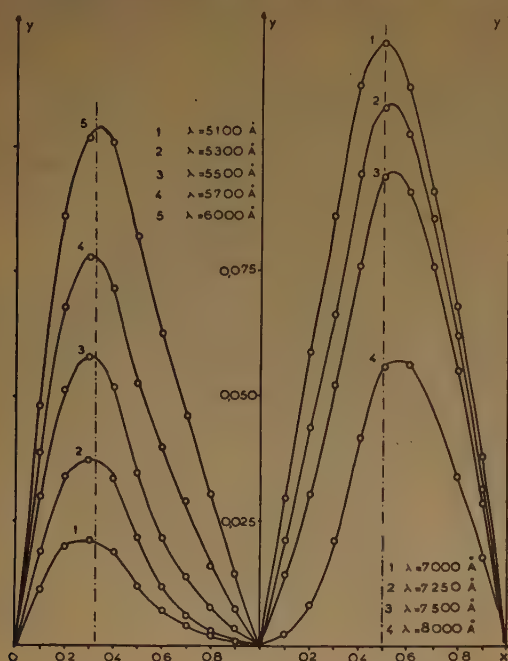


Fig. 5.

l'un de type CuR, l'autre de type CuR_2. Les faibles déplacements des maxima tant vers la droite pour

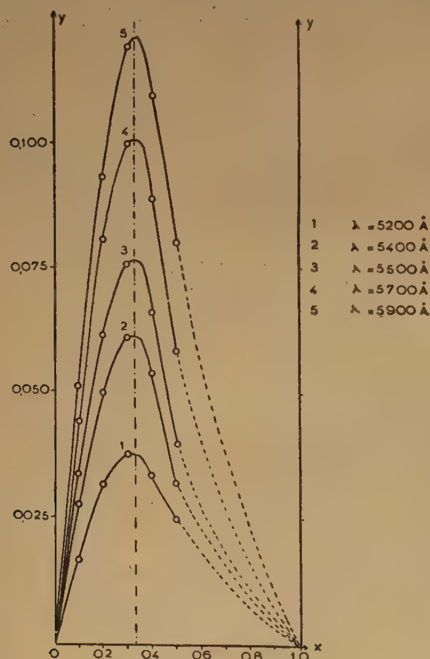


Fig. 6.

le complexe CuR, que vers la gauche pour le CuR_2 s'expliquent aisément par les relations (7) et (8).

Ces mêmes courbes (fig. 5) à pH = 6,10 montrent que à ce pH les deux complexes CuR et CuR_2 coexistent toujours, et certainement l'un et l'autre en quantités importantes; en effet le maximum de la courbe pour $\lambda = 8\,000$ Å est très nettement déporté vers $x = 0,56$ et de plus, ceux des courbes pour $\lambda < 5\,700$ Å sont situés sensiblement à $x = 0,3$, ce qui montre, dans un cas comme dans l'autre une très nette incidence de la concentration d'un des complexes sur la position du maximum de l'autre.

A pH = 6,50 on n'obtient que des résultats fragmentaires (fig. 6). En effet, les mesures spectrophotométriques ne sont possibles que sur les mélanges allant de $x = 0,1$ à $x = 0,5$ par suite de la précipitation du cuivre dans les autres. Nous ne pouvons donc construire les courbes y que partiellement. Néanmoins, on constate que pour $\lambda < 5\,700$ Å, les maxima sont sensiblement situés à $x = 0,33$ ce qui semble indiquer une diminution de la concentration du complexe CuR.

Nous pouvons donc vraisemblablement affirmer que, à partir de pH = 6,50 le complexe CuR tend à diminuer au profit du complexe CuR_2.

c) *Etude aux* pH *alcalins.*

A partir de pH = 6,50 nous ne pouvons plus, ni faire de mesures électrométriques (instabilité de l'électrode), ni même construire les courbes $y = f(x)$ par suite de la précipitation d'un nombre d'autant plus grand de mélanges, que le pH est plus élevé. Nous avons néanmoins fait des mesures spectrophotométriques pour tous ceux ne précipitant pas aux pH = 7,10 — 7,95 et 8,50. La figure 7 montre les courbes $\Delta = f(\lambda)$ obtenues pour les deux derniers pH. Nous y observons deux résultats importants.

Tout d'abord la position du maximum de ces courbes est indépendante de la valeur de x et de celle du pH; elle a lieu pour $\lambda = 6\,200$ Å. De plus, la densité optique est sensiblement proportionnelle à x.

Au delà de pH = 8 les solutions contiennent donc un seul constituant coloré qui est différent de $CuSO_4$ et ce constituant suit le loi de Beer.

Comme nous venons de voir que à pH = 6,50 le complexe CuR tend à diminuer au profit de CuR_2 nous admettrons d'une manière très plausible que c'est ce dernier composé qui existe seul dans les solutions à pH > 8.

On peut conclure de ces résultats que jusqu'à pH = 3,50, la presque totalité du cuivre reste à l'état libre, puis que de pH = 3,50 à pH = 6,50 environ il y a coexistence des deux complexes CuR et CuR_2, ce dernier restant seul dans les solutions aux pH supérieurs à 8.

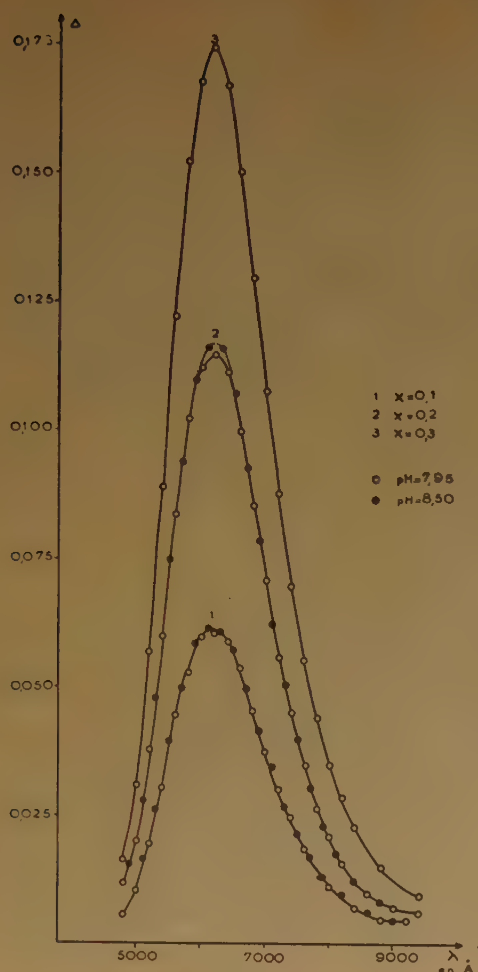


Fig. 7.

3. Détermination des proportions des différents constituants.

a) *Cuivre libre.*

Nous ne pouvons pas donner tous les calculs concernant ces concentrations, cela ne présenterait d'ailleurs que peu d'intérêt. Nous avons, par conséquent, reporté les résultats obtenus pour les différents pH et pour les différentes valeurs de x, avec le calcul des constantes de dissociation des complexes. (Tableaux I à IV et figures 13 et 14.)

b) *Complexe* CuR_2.

Si, à partir des mesures spectrophotométriques nous construisons à concentration constante en cuivre et en alanine (nous avons choisi $x = 0,3$) les courbes $\Delta = f$ (pH) pour différentes longueurs d'onde, nous obtenons le réseau de courbes représenté par la figure 8.

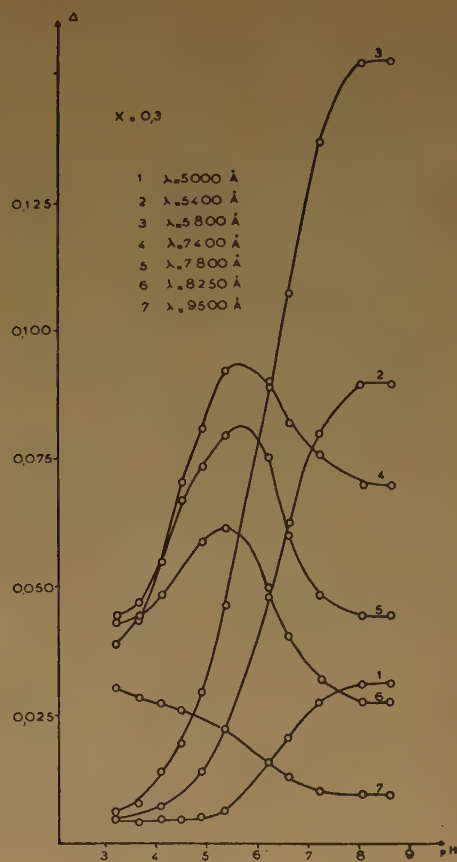


Fig. 8,

L'examen de ces courbes conduit à deux remarques importantes. D'une part le fait que toutes les courbes $\Delta = f(\text{pH})$ tendent vers une limite à partir de pH = 8 confirme l'existence, dans cette région, du seul complexe CuR_2. D'autre part, les courbes pour des longueurs d'onde supérieures à 7 400 Å présentent des maxima; cela prouve qu'il existe bien un complexe intermédiaire CuR; celui-ci doit être maximum aux environs de pH = 5,5.

On construit alors pour différentes longueurs d'onde les courbes $z = f(\text{pH})$ définies plus haut [relation (12)].

On obtient le réseau de la figure 9. Certaines courbes présentent des maxima, d'autres non, et de plus, toutes celles obtenues pour $\lambda < 5\,400$ Å sont confondues.

On peut donc admettre que cette courbe unique existant pour les faibles longueurs d'onde représente l'absorption du complexe CuR_2 seul, celle du complexe CuR étant négligeable dans ce même domaine. Cette courbe nous permet donc de calculer en fonction du pH la teneur de la solution en complexe CuR_2,

puisqu'il existe seul au delà de pH = 8 et qu'il suit la loi de Beer.

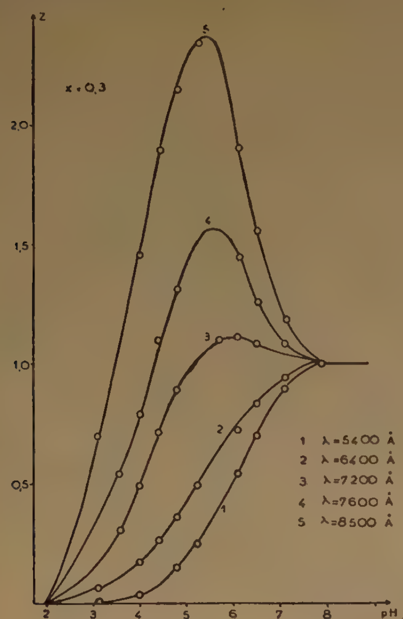


Fig. 9.

La relation (14) (pour $x = 0{,}3$ et $\lambda = 5\,400$ Å) nous permettra donc d'obtenir sa concentration pour tous les pH étudiés et pour toutes les valeurs de x. Comme pour le cuivre libre, les résultats obtenus sont donnés avec le calcul des constantes de dissociation des complexes (Tableaux I à IV, figures 13 et 14.)

TABLEAU I

pH = 3,55 $a = 10^{-2}$ Température = 25°

x	(Cu^{++}) libre $. 10^3$	(CuR_2) $. 10^3$	(CuR) $. 10^3$	(R libre) $. 10^3$	k_1 $. 10^2$	pk_1	k_2 $. 10^4$	pk_2
0,1	0,735	0,085	0,180	8,650	3,53	1,45	6,47	3,19
0,2	1,554	0,126	0,315	7,423	3,66	1,44	6,54	3,19
0,3	2,445	0,145	0,405	6,295	3,80	1,42	6,46	3,19
0,4	3,395	0,147	0,458	5,248	3,89	1,41	6,36	3,20
0,5	4,413	0,131	0,456	4,282	4,14	1,38	6,18	3,21
0,6	5,464	0,106	0,430	3,358	4,27	1,37	5,81	3,24
0,7	6,525	0,080	0,395	2,445	4,04	1,39	4,88	(3,31)
0,8	7,634	0,054	0,312	1,580	3,87	1,41	3,53	(3,45)
0,9	8,792	0,027	0,181	0,765	3,72	1,43	1,87	(3,73)
1,0	10	0	0	0				
					pk_1 moyen		pk_2 moyen	
					1,41 ± 0,02		3,20 ± 0,01	

c) Complexe CuR et alanine libre.

Les équations (15) et (16) nous permettent d'obtenir immédiatement la concentration du

TABLEAU II

pH = 4,40 $a = 10^{-2}$ Température = 25°

x	(Cu^{++}) libre $. 10^3$	(CuR_2) $. 10^3$	(CuR) $. 10^3$	(R libre) $. 10^3$	k_1 $. 10^3$	pk_1	pK_2 $. 10^4$	pk_2
0,1	0,330	0,150	0,520	8,180	5,19	2,29	1,47	3,83
0,2	0,803	0,236	0,961	6,567	5,43	2,26	1,47	3,83
0,3	1,464	0,286	1,250	5,178	6,06	2,22	1,37	3,86
0,4	2,284	0,291	1,425	3,993	6,40	2,19	1,25	3,90
0,5	3,230	0,259	1,511	2,971	6,35	2,20	1,10	3,96
0,6	4,350	0,205	1,445	2,145	6,46	2,19	0,98	4,01
0,7	5,685	0,155	1,260	1,430	6,45	2,19	0,75	(4,13)
0,8	6,952	0,104	0,941	0,848	6,25	2,20	0,48	(4,32)
0,9	8,410	0,050	0,540	0,360	5,61	2,25	0,22	(4,66)
1,0	10	0	0	0				
					pk_1 moyen		pk_2 moyen	
					2,22 ± 0,03		3,90 ± 0,06	

TABLEAU III

pH = 5,25 $a = 10^{-2}$ Température = 25°

x	(Cu^{++}) libre $. 10^3$	(CuR_2) $. 10^3$	(CuR) $. 10^3$	(R libre) $. 10^3$	k_1 $. 10^4$	pk_1	k_2 $. 10^6$	pk_2
0,1	0,053	0,435	0,512	7,618	7,89	3,10	7,07	5,15
0,2	0,165	0,676	1,159	5,489	7,81	3,11	7,35	5,13
0,3	0,410	0,768	1,822	3,642	8,20	3,05	7,08	5,15
0,4	0,940	0,704	2,356	2,236	8,92	3,05	6,68	5,18
0,5	1,820	0,595	2,585	1,225	8,63	3,06	4,59	(5,34)
0,6	3,150	0,491	2,359	0,659	8,80	3,06	2,79	(5,55)
0,7	4,724	0,367	1,909	0,357	8,83	3,05	1,64	(5,79)
0,8	6,425	0,244	1,331	0,181	8,74	3,06	0,86	(6,06)
0,9	8,192	0,119	0,689	0,073	8,68	3,06	0,37	(6,44)
1,0	10	0	0	0				
					pk_1 moyen		pk_2 moyen	
					3,07 ± 0,02		5,15 ± 0,01	

TABLEAU IV

pH = 6,10 $a = 10^{-2}$ Température 25°

x	(Cu^{++}) libre $. 10^3$	(CuR_2) $. 10^3$	(CuR) $. 10^3$	(R libre) $. 10^3$	k_1 $. 10^4$	pk_1	k_2 $. 10^7$	pk_2
0,1	0,002	0,846	0,152	7,156	1,13	3,95	1,45	6,84
0,2	0,012	1,510	0,478	4,502	1,13	3,95	1,61	6,79
0,3	0,057	1,769	1,174	2,288	1,11	3,95	1,69	6,77
0,4	0,353	1,699	1,947	0,655	1,19	3,93	0,89	7,05
0,5	1,449	1,265	2,286	0,184	1,17	3,93	0,39	(7,41)
0,6	2,965	0,881	2,154	0,084	1,16	3,94	0,24	(7,62)
0,7	4,638	0,593	1,769	0,045	1,18	3,93	0,16	(7,80)
0,8	6,389	0,367	1,244	0,022	1,13	3,95	0,08	(8,07)
0,9	8,193	0,174	0,643	0,009	1,15	3,94	0,04	(8,42)
1,0	10	0	0	0				
					pk_1 moyen		pk_2 moyen	
					3,94 ± 0,01		6,86 ± 0,09	

complexe intermédiaire CuR et celle de l'α-alanine libre dans toutes les séries d'expériences. Leurs valeurs ont été également portées dans les tableaux I à IV, ainsi que dans les figures 13 et 14.

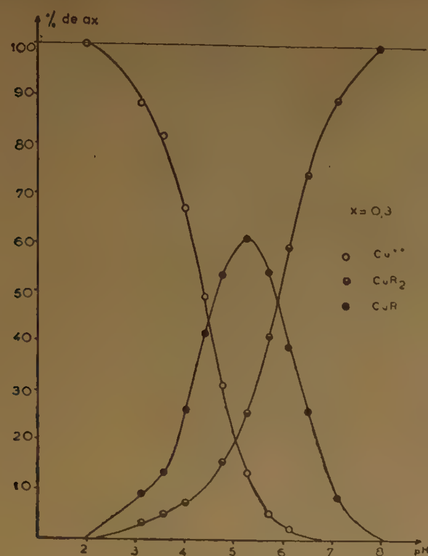


Fig. 10.

d) Pourcentages des différents constituants dans les mélanges α-alanine-$CuSO_4$*, en fonction du* pH.

Les variations de ces pourcentages en fonction du pH (pour $x = 0,3$) sont données par la figure 10.

Les courbes de cette figure nous confirment le fait d'une part que le complexe CuR est maximum aux environs de pH = 5,25 et d'autre part que tout le cuivre est à l'état de CuR_2 à partir de pH = 8.

La figure 11 présente les variations des pourcentages des trois mêmes composés en fonction de x pour différents pH.

4. Coefficients d'extinction moléculaire des divers composés.

Les courbes d'absorption des trois constituants colorés sont représentées sur la figure 12. Le coefficient d'extinction moléculaire du cuivre c'est-à-dire de $CuSO_4$ est déduit des mesures expérimentales faites à pH = 5,25 et correspond d'ailleurs aux valeurs données par la littérature.

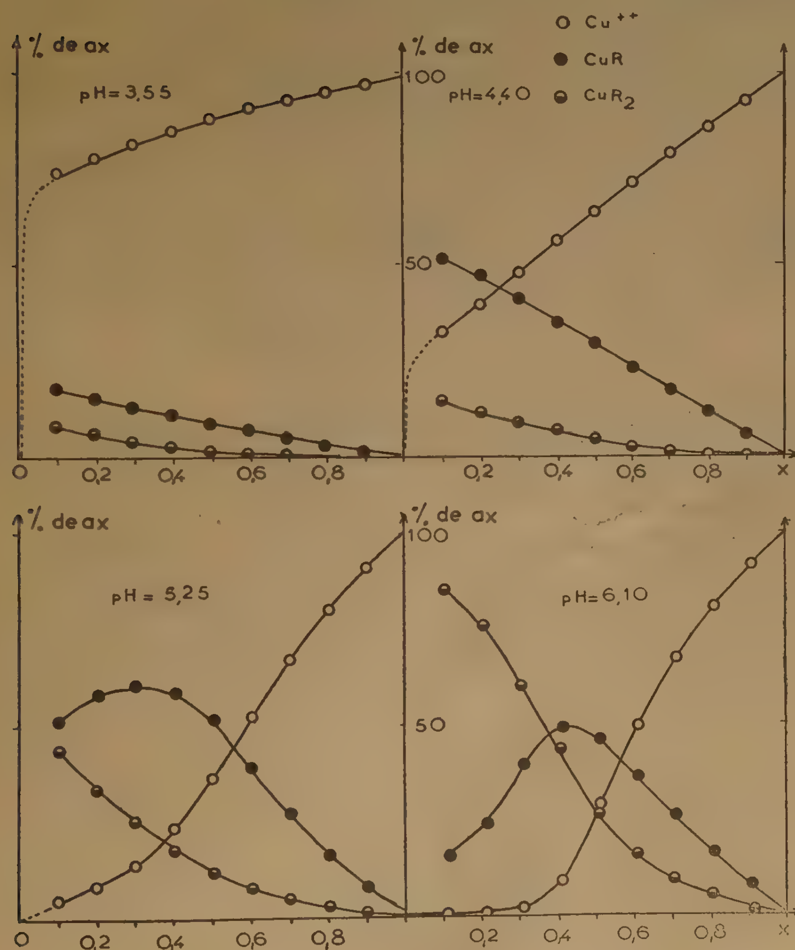


Fig. 11.

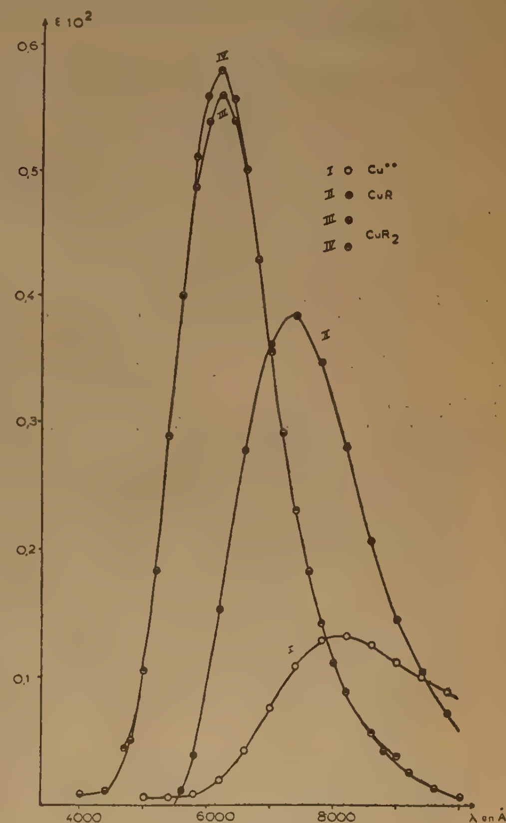


Fig. 12.

Nous avons vu précédemment que pour pH > 7,95 le composé CuR_2 existe seul dans les solutions et que les courbes $\Delta = f(\lambda)$ pour les différentes valeurs de x se déduisent l'une de l'autre par simple homothétie. Nous déterminerons donc le coefficient d'extinction moléculaire de ce complexe à partir des courbes expérimentales obtenues à ces pH.

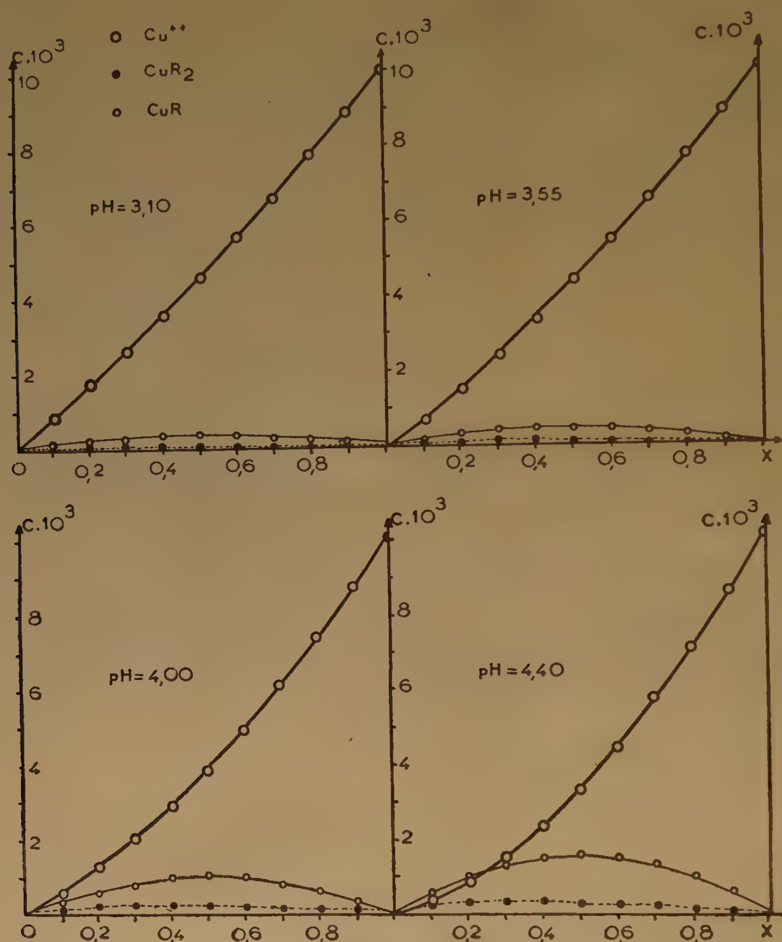


Fig. 13.

Enfin, la concentration du complexe CuR étant maximum aux environs de pH = 5,25 nous avons calculé son cœfficient d'extinction moléculaire à partir des courbes expérimentales obtenues à ce pH en retranchant l'absorption du Cu^{++} et celle du CuR_2.

Les maxima d'absorption des complexes CuR_2 et CuR ont lieu respectivement pour $\lambda = 6200$ Å et 7300 Å tandis que celui du cuivre se produit pour 8 150 Å.

La comparaison de ces résultats avec ceux d'autres auteurs s'avère assez difficile. Le seul qui ait donné des courbes d'absorption est Boorsook (8). Notre courbe III concorderait assez bien avec celle de son complexe neutre, mais toutes les autres courbes données par cet auteur n'ont strictement aucun rapport avec les nôtres. Comme de plus cet auteur fait correspondre à ce complexe la formule Cu_2R_3 ou Cu_2R_5, nous ne tiendrons pas compte de ces résultats.

Par contre, Poddubnaya et Gavrilov (9) admettent que le complexe existant en solution alcaline possède un maximum pour $\lambda = 6300$ Å. Ce résultat est assez concordant avec le nôtre.

C'est tout ce que nous possédons sur l'α-alanine. Par contre, Mlle Qunitin trouve comme positions des maxima des complexes du glycocolle respectivement 6 200 Å et 7 500 Å.

Ceci confirme les résultats que nous avons obtenu, étant donné que la substitution d'un hydrogène du glycocolle par un groupement méthyle pour obtenir l'α-alanine, ne doit pas avoir une grande influence sur les spectres d'absorption des composés homologues de ces deux amino-acides.

Enfin, nous sommes parvenus à une certaine vérification de nos courbes de la manière suivante. Il est possible de faire cristalliser à pH > 9 le deuxième complexe ce qui confirme qu'il n'est pas chargé.

Une microanalyse de ce composé a donné les résultats suivants :

utilisée pour les mesures à pH = 7,95 et nous avons mesuré sa densité optique. La courbe $\varepsilon = f(\lambda)$ de ce composé est la courbe IV de la figure 12. La concordance avec la courbe III est excellente.

En ce qui concerne le complexe intermédiaire CuR nous avons déterminé sa courbe d'absorption en

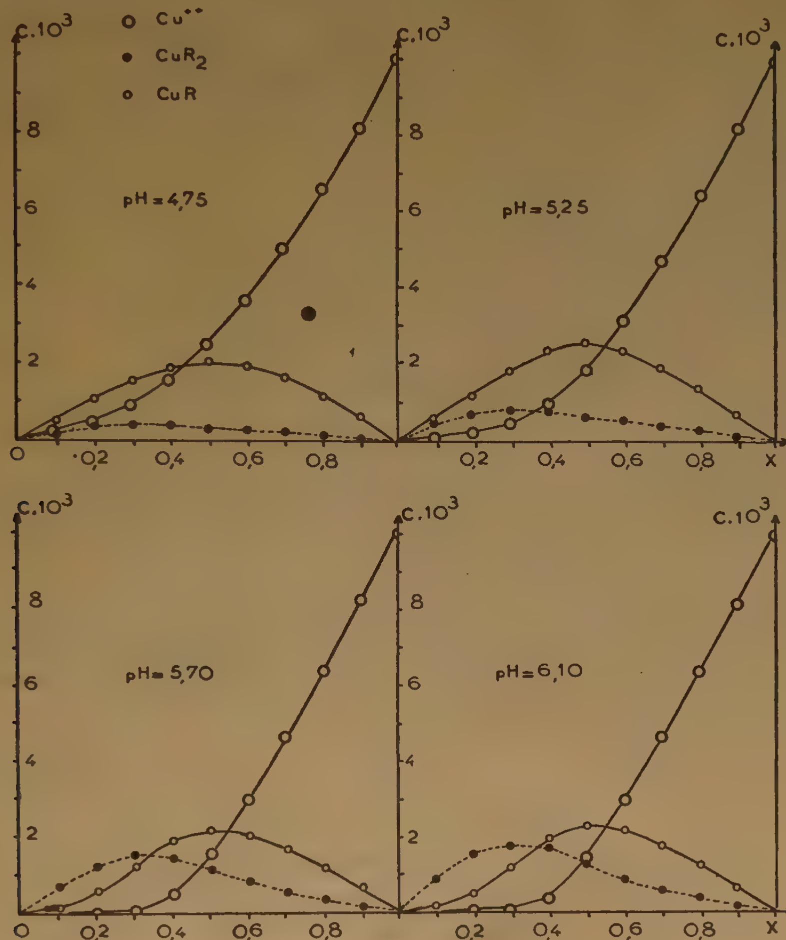


Fig. 14.

	Pourcentages obtenus par analyse du composé formé à pH > 9	Pourcentages théoriques en supposant que ce composé est le complexe $[Cu(H_2N - \underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH} - COO)_2]$
H	5,05 %	5,01 %
C	30,08 %	30,06 %
Cu	26,53 %	26,51 %

Nous avons alors fait une solution aqueuse de ce complexe de même concentration que la solution

supposant qu'il n'existait pas d'autres composés colorés dans la solution que Cu^{++} CuR et CuR_2. Si cette hypothèse était inexacte nous devrions obtenir des courbes $\varepsilon_1 = f(\lambda)$ qui varieraient suivant le pH. C'est pour vérifier cela que nous avons calculé ε_1 pour tous les pH étudiés. Il n'y a que pour les pH de 3,55 et 4,00 que nous obtenons des courbes légèrement différentes. Mais, en réalité, les écarts trouvés ne sont pas assez importants pour que l'on puisse affirmer qu'ils sont dus au fait que les divers complexes de même forme mais de charges différentes ne possèdent pas le même spectre d'absorption; ces écarts sont probablement dus à des erreurs sur les concentrations,

5. Calcul des constantes globales de dissociation.

Ayant déterminé pour chaque pH et pour chaque valeur de x les diverses concentrations des constituants des solutions, nous avons calculé les constantes globales de dissociation définies précédemment par les relations (17) et (18).

Les tableaux I à V résument l'ensemble des valeurs obtenues.

Nous avons représenté sur la figure 15 les variations des deux pk en fonction du pH. La courbe I est formée de deux branches rectilignes avec un point anguleux très accentué pour pH = 3,60. La courbe II possède deux points anguleux. Ce simple fait expérimental peut laisser prévoir que les cinq complexes théoriquement possibles se forment effectivement.

L'examen approfondi des valeurs des constantes globales va d'ailleurs nous permettre de déceler si chacun des complexes CuR ou CuR_2 est ou non, la somme de complexes de même type mais de charges différentes.

TABLEAU V

pH	k_1	pk_1 moyen	r	k_2	pk_2 moyen	r'
3,10	$6,11.10^{-2}$	1,21 ± 0,01		$1,13.10^{-3}$	2,95 ± 0,01	
			0,34			0,36
3,55	$3,87.10^{-2}$	1,41 ± 0,02		$6,27.10^{-4}$	3,20 ± 0,01	
			0,86			0,62
4,00	$1,52.10^{-2}$	1,82 ± 0,03		$3,07.10^{-4}$	3,51 ± 0,02	
			0,995			0,95
4,40	$6,01.10^{-3}$	2,22 ± 0,03		$1,26.10^{-4}$	3,90 ± 0,06	
			1,005			1,43
4,75	$2,66.10^{-3}$	2,58 ± 0,01		$3,98.10^{-5}$	4,40 ± 0,05	
			0,99			1,5
5,25	$8,49.10^{-4}$	3,07 ± 0,02		$7,08.10^{-6}$	5,15 ± 0,01	
			1,02			2,00
5,70	$2,95.10^{-4}$	3,53 ± 0,01		$8,91.10^{-7}$	6,05 ± 0,09	
			1,02			2,02
6,10	$1,15.10^{-4}$	3,94 ± 0,01		$1,38.10^{-7}$	6,86 ± 0,09	

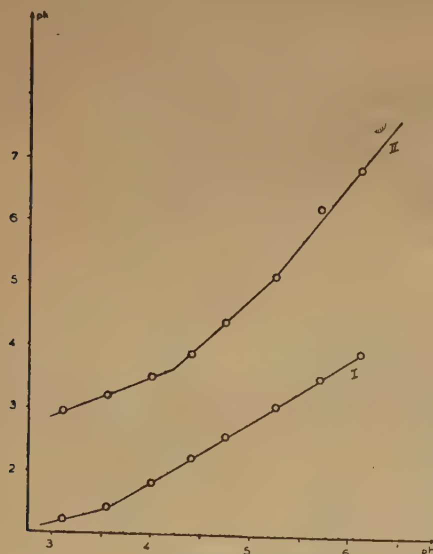


Fig. 15.

6. Mise en évidence de complexes de même forme mais de charges différentes. Détermination de leurs constantes de dissociation ainsi que de leurs zones d'existence.

a) *Complexes* Cu (*α-alanine*)

On peut montrer qu'il existe un ou plusieurs complexes de même formule mais de charges différentes de la façon suivante.

Les équilibres I et III correspondant aux deux complexes Cu (α-alanine) possibles peuvent être condensés en un seul :



$$Cu^{++} + R^{\pm} \rightleftharpoons (CuR)^{(2-r)+} + rH^{+}$$

avec

$$o \leqslant r \leqslant 1.$$

Si nous lui appliquons la loi d'action des masses, nous obtenons :

$$(19) \qquad \frac{(Cu^{++})\,(R^{\pm})}{(CuR^{(2-r)+})\,[H^{+}]^{r}} = h_1.$$

En nous servant de la relation :

$$(20) \qquad (R_{libre}) = (R^{\pm}) + (R^{+}) + (R^{-})$$

et des expressions des constantes d'équilibre de l'α-alanine K'_A et K'_B nous pouvons établir que :

$$(R^{\pm}) = \frac{(\text{R libre})}{(1 + K'_A/[H^+] + [H^+]/K'_B)}.$$

Si nous reportons cette valeur de $(R^{\pm})$ dans l'équation (19) nous obtenons :

$$\frac{(Cu^{++})(\text{R libre})}{(CuR^{(2-r)+})[H^+]^r\left(1 + \frac{K'_A}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_B}\right)} = h_1.$$

Dans le cas d'un seul complexe

$$(CuR^{(2-r)+}) = (\text{CuR total})$$

si bien qu'en introduisant la constante globale k_1 dans la relation précédente on obtient :

$$k_1 = h_1[H^+]^r\left(1 + \frac{K'_A}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_B}\right).$$

Connaissant les valeurs de k_1 à deux pH différents I et II on en déduit r :

$$(21)\quad r = \frac{(pk_1)_{II} - (pk_1)_I + \log \frac{\left(1 + \frac{K'_A}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_B}\right)_{II}}{\left(1 + \frac{K'_A}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_B}\right)_I}}{(pH)_{II} - (pH)_I}$$

Si en appliquant cette relation aux différents couples de valeurs de la constante globale k_1, on trouve que r est constant cela voudra dire qu'il ne se forme qu'un complexe CuR : CuR^{++} si $r = 0$, CuR^+ si $r = 1$.

Si r au contraire, n'est pas constant en fonction du pH et varie régulièrement entre 0 et 1 c'est qu'il y a formation des deux complexes envisagés.

Les valeurs de r obtenues à partir des différentes expériences que nous avons faites sont données dans la quatrième colonne du tableau V. Les deux premières sont nettement inférieures à l'unité et il semble que cela provienne de la coexistence des deux complexes CuR^{++} et CuR^+ puisque sinon nous aurions soit $r = 0$, soit $r = 1$.

Les cinq valeurs suivantes de r sont très peu différentes de 1 et leur moyenne est :

$$r = 1{,}00_6 \neq 1.$$

Ce qui indique, que à partir de pH = 4,00 seul le complexe CuR^+ subsiste. Nous allons essayer de vérifier cette hypothèse en utilisant une autre méthode qui nous permettra, elle, de calculer les constantes de dissociation des deux complexes, s'ils existent. Les équilibres [I] et [III] montrent que seule la formation du complexe CuR^+ met en jeu un ion H^+.

De ce fait, si le complexe CuR^{++} existe seul, la constante k_1 doit être indépendante du pH, tandis que ce sera le contraire si c'est le complexe CuR^+ qui se forme ou si les deux coexistent.

Admettons donc que c'est ce dernier cas qui se produit. A l'aide de l'égalité :

$$(22)\quad (\text{CuR total}) = (CuR^+) + (CuR^{++}),$$

de l'équation (20), des constantes K'_A et K'_B de l'amino-acide et, des relations donnant les constantes de dissociation k_1, K_1 et K'_1 des complexes CuR, CuR^{++}, CuR^+ nous établissons l'expression suivante :

$$(23)\quad \frac{1}{k_1} = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{K'_A}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_B}\right]} + \frac{1}{K'_1} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{[H^+]}{K'_A} + \frac{[H^+]^2}{K'_A K'_B}\right]}$$

qui nous permet, connaissant les valeurs de k_1, pour deux pH, de calculer K_1 et K'_1. Puis à partir de celles-ci nous calculerons k_1, pour tous les autres pH afin de vérifier la concordance avec les valeurs expérimentales.

Cela va nous permettre d'établir l'existence de ces deux complexes et de calculer leurs constantes de dissociation. Ceci n'est évidemment possible et n'a de sens que si l'on possède un certain nombre d'expériences permettant plusieurs recoupements.

Soulignons qu'il s'agit des constantes apparentes puisque nous ne pouvons pas, sauf dans quelques cas particuliers que nous étudierons ultérieurement, déterminer les constantes vraies.

Nous venons de voir qu'il était plausible de penser que, à partir de pH = 4,00 le complexe CuR^+ existait seul. Dans ce cas, la relation (23) se réduit à l'expression :

$$(24)\quad \frac{1}{k_1} = \frac{1}{K'_1} \frac{1}{\left[1 + \frac{[H^+]}{K'_A} + \frac{[H^+]^2}{K'_A K'_B}\right]}$$

qui nous permet à partir d'une seule valeur de k_1 de déterminer K'_1. C'est ce que nous avons fait à pH = 4,40 et nous avons obtenu :

$$K'_1 = 3{,}08 . 10^{-8}$$

A l'aide de cette valeur et de l'équation (24)

nous recalculons k_1 pour tous les autres pH. Nous avons trouvé :

pH	Valeur calculée	Valeur expérimentale
4,00	1,82	1,82
4,75	2,57	2,57
5,25	3,07	3,07
5,70	3,53	3,53
6,10	3,93	3,94

La concordance est excellente. Notons d'ailleurs que toutes les autres hypothèses que nous avons essayées conduisent à des écarts plus ou moins considérables entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, et doivent donc être rejetées.

Étudions maintenant ce qui se passe aux pH inférieurs à 4,0. Malheureusement, nous ne possédons que deux séries de mesures (pH = 3,10 et pH = 3,55). En outre, la concentration des complexes, très faible devant celle du cuivre libre, est connue avec une moins bonne approximation dans ce domaine de pH que pour les solutions moins acides. D'où une assez grande erreur sur les constantes calculées.

Néanmoins, il semble que ce soit en supposant la coexistence des deux formes CuR^{+} et CuR^{++} que l'on rende le mieux compte des faits expérimentaux. Dans cette hypothèse, en prenant pour constante de dissociation de CuR^{+}, la valeur déterminée ci-dessus la constante globale à pH = 3,55 permet de calculer pour le complexe CuR^{++} :

$$K_1 = 2{,}68 . 10^{-1}$$

Un seul recoupement est possible : à pH = 3,10. La valeur calculée est $pk_1 = 1{,}01$ tandis que la valeur expérimentale est 1,21. L'accord doit être considéré comme satisfaisant, étant donné l'incertitude qui ne fait qu'augmenter vers les pH plus acides.

b) Complexes de forme Cu(*α-alanine*)$_2$

Nous avons vu dans l'introduction qu'il y a théoriquement trois complexes de forme Cu (α-alanine)$_2$ possibles. Un raisonnement identique à celui dont nous nous sommes servis pour les complexes Cu (α-alanine) permet d'établir entre deux constantes globales k_2 successives la relation suivante :

$$(25)\quad r' = \frac{(pk_2)_{II} - (pk_2)_I + 2 \log \dfrac{\left(1 + \dfrac{K'_A}{[H^+]} + \dfrac{[H^+]}{K'_B}\right)_{II}}{\left(1 + \dfrac{K'_A}{[H^+]} + \dfrac{[H^+]}{K'_B}\right)_{I}}}{(pH)_{II} - (pH)_I}$$

avec

$$0 \leq r' \leq 2.$$

Si en appliquant cette relation aux valeurs des constantes globales k_2 nous trouvons que r' est constant, cela voudra dire qu'il n'existe qu'un seul des trois complexes Cu(α-alanine)$_2$ possibles

$$(r' = 0 : CuR_2^{++} ; \qquad r' = 1 : CuR_2^{+} ; \qquad r' = 2 : CuR_2).$$

Si au contraire r' varie en fonction du pH, il y a un mélange de complexes.

Les valeurs de r' obtenues à partir des différents couples de valeurs de k_2 sont données dans la septième colonne du tableau V. Elles varient régulièrement de 0 à 2 ce qui semble indiquer l'existence d'au moins deux des complexes Cu (α-alanine)$_2$ et la seule existence à partir de pH = 5,5 environ du complexe CuR_2 non chargé.

Nous allons donc, après avoir établi pour les complexes Cu (α-alanine)$_2$ une relation analogue à la relation (23), essayé de vérifier cette hypothèse et de calculer les constantes de dissociation de chacun des complexes mis en évidence.

Il n'y a qu'un cas où la constante k_2 sera indépendante du pH. C'est celui de la seule formation du complexe CuR_2^{++} puisque celle-ci ne fait intervenir aucun ion H^+ (voir l'équilibre [II]). Dans tous les autres cas (existence soit du CuR_2^{+}, soit du CuR_2, coexistence de deux ou trois des complexes du type 1-2...) elle en sera au contraire dépendante.

En raisonnant de la même manière que pour les complexes Cu (α-alanine) et en utilisant les relations (13) et (20) ainsi que celles donnant les constantes apparentes de dissociation k_2, K_2, K'_2, K''_2 des complexes CuR_2 global, CuR_2^{++}, CuR_2 non chargé et CuR_2^{+}, nous établissons la relation suivante :

$$(26)\quad \frac{1}{k_2} = \frac{1}{K_2} \frac{1}{\left[1 + \dfrac{K'_A}{[H^+]} + \dfrac{[H^+]}{K'_B}\right]^2} + \frac{1}{K'_2} \frac{1}{\left[1 + \dfrac{[H^+]}{K'_A} + \dfrac{[H^+]^2}{K'_A K'_B}\right]^2} + \frac{1}{K''_2} \frac{1}{\left[1 + \dfrac{K'_A}{[H^+]} + \dfrac{[H^+]}{K'_B}\right]\left[1 + \dfrac{[H^+]}{K'_A} + \dfrac{[H^+]^2}{K'_A\ K_B}\right]}$$

qui nous permet de calculer à partir de trois pH les constantes K_2, K'_2 et K''_2 puis de vérifier la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de k_2 pour tous les autres pH, nous montrant ainsi l'existence ou la non existence de certains des complexes Cu(α-alanine)$_2$.

L'examen du tableau V nous montre que les valeurs de k_2 sont déterminées avec une précision

moindre que celle de k_1. Ceci est dû en partie au fait que le terme (R libre), lequel n'est pas le résultat d'une mesure directe, intervient au carré dans le calcul de k_2. De plus, pour cette constante, les moyennes portent en général, sur un moins grand nombre de déterminations, les valeurs incertaines ou trop divergentes étant éliminées.

L'examen des valeurs de r' (tableau V) ayant montré qu'il fallait envisager l'existence d'au moins deux des trois complexes Cu (α-alanine)$_2$ théoriquement possibles, nous avons fait toutes les hypothèses plausibles. La seule ayant donné des résultats convenables est celle de l'existence successive des trois complexes.

Tout d'abord à pH = 3,10 seul le complexe CuR_2^{++} existe et l'équation (26) (dans laquelle on fait $\frac{1}{K_2'}$ et $\frac{1}{K_2''} = 0$) nous permet de déterminer sa constante de dissociation K_2.

Nous avons obtenu :

$$K_2 = 8{,}19 . 10^{-4}.$$

A pH = 3,55 le complexe CuR_2^{+} apparaît, CuR_2^{++} subsistant encore. Puis de pH = 4,00 à pH = 4,75 les trois complexes coexistent tandis que à partir de pH = 5,25 seul reste dans la solution le complexe CuR_2. Sa constante de dissociation calculée à partir de l'expérience à pH = 6,10 est :

$$K_2' = 9{,}27 . 10^{-15}.$$

Et enfin celle à pH = 4,40 nous permet d'obtenir la constante du complexe CuR_2^{+}. On a :

$$K_2'' = 1{,}30 . 10^{-9}.$$

A l'aide de ces trois valeurs nous avons recalculé les constantes globales pour les autres pH et nous avons trouvé :

pH	Valeur calculée	Valeur expérimentale
3,55	3,20	3,20
4,00	3,49	3,51
4,75	4,39	4,40
5,25	5,20	5,15
5,70	6,06	6,05

La concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est donc excellente dans tous les cas et nous admettrons par conséquent que l'hypothèse qui nous y a conduit est bien la bonne.

IV. — CONCLUSION

La méthode électrospectrophotométrique nous a permis d'établir que dans les solutions d'α-alanine et de cuivre, il existe deux types de complexes et deux seulement : Cu (α-alanine) et Cu (α-alanine)$_2$ et que le premier comporte deux formes : CuR^{++}, et CuR^{+} tandis que le deuxième en compte trois : CuR_2^{++} CuR_2^{+} et CuR_2.

Le tableau suivant donne les constantes de dissociation de ces différents complexes ainsi que leurs domaines d'existence et les numéros de leurs équilibres de formation (donnés dans l'introduction).

Parmi ces cinq complexes, deux sont nettement prédominants, ce sont ceux formés à partir de l'ion négatif de l'α-alanine, c'est-à-dire CuR^{+} et CuR_2. Ce sont d'ailleurs les deux seuls qui soient des chelates, et aussi ceux qui ont de beaucoup les plus grandes constantes de stabilité.

Nous reviendrons, d'ailleurs, ultérieurement sur ces considérations de structure et de stabilité et nous donnerons le calcul des constantes vraies dans les cas où elles peuvent être déterminées.

Complexe	CuR^{++}	CuR^{+}	CuR_2^{++}	CuR_2^{+}	CuR_2
Equilibre	I	III	II	V	IV
Domaine d'existence	pH = 3 à pH = 4	pH = 3 à pH = 8	pH = 3 à pH = 4,75	pH = 3,50 à pH = 4,75	pH = 4,00 à pH = 12
Constante	$pK_1 = 0{,}57$	$pK_1' = 7{,}51$	$pK_2 = 3{,}09$	$pK_2'' = 8{,}89$	$pK_2' = 14{,}03$

La bibliographie paraîtra dans un article ulterieur.

PROBABILITÉS PHYSIQUES

BIBLIOGRAPHIE

Professeur Georges Reboul, correspondant de l'Institut et Professeur Jean-Antoine Reboul, de la Faculté de Médecine de Bordeaux. 254 pages, Editeur Dunod, 92, rue Bonaparte, 1955.

J. Essig. **Douze — Notre dix futur.** (Essai sur la numération duodécimale et un système métrique concordant.) 167 p. Edition Dunod, Paris, 1955. francs.

Essai qui ne manque pas d'intérêt; d'abord par les aperçus historiques qui permettent d'entrevoir les rapports étroits qui existent entre une civilisation donnée et le système de numération qu'elle adopte. Ensuite parce que tout effort tendant à un « renversement des idoles » mérite notre sympathie. L'auteur s'attaque à l'idole 10, base de notre numération actuelle et nous convainc parfaitement (dans la mesure où nous ne l'étions pas déjà) par une critique judicieuse et une logique pénétrante des avantages qu'il y aurait, du point de vue simplifications des calculs, à adapter comme base rationnelle le nombre 12. Celui-ci, en effet, contient plus de facteurs premiers que 10 tout en étant du même ordre de grandeur.

Ce livre a-t-il une portée pratique, autrement dit la réforme que l'auteur propose a-t-elle quelques chances d'être adoptée dans un avenir pas trop lointain? Nous ne le pensons pas et c'est pour cela que cette étude nous paraît attachante et gratuite à la fois, un peu comme le serait une bonne partie d'échec.

L.R.

Zener (C.). **Elasticité et anélasticité des métaux.** Traduit de l'anglais par J. Châtelet. 169 p., 55 fig., 13 tableaux, 230 renvois bibliographiques. Edition Dunod, Paris 1955. francs.

Dans cette monographie dont la seconde édition américaine a paru en 1952, l'auteur qui travaille à l'Institut d'Etudes des Métaux de l'Université de Chicago fait le point des résultats obtenus dans un domaine se situant aux frontières de la métallurgie, de la physique et de la technique. L'ouvrage comporte les sept chapitres suivants: Relations mathématiques entre tensions et déformations. Constantes élastiques des métaux cubiques à température ambiante. Variations des constantes élastiques avec la température. Microélasticité (ses relations avec la stabilité et les transformations des phases métalliques). Théorie mathématique de l'anélasticité. Détermination du spectre de relaxation. Interprétation physique de l'anélasticité (phénomènes de relaxation).

Le terme « anélasticité » a été choisi par l'auteur pour « désigner la propriété des solides d'après laquelle l'effort et la déformation ne sont pas fonctions univoques l'une de l'autre dans l'intervalle des faibles efforts où il n'y a pas de déformation permanente et où la relation entre l'effort et la déformation est presque linéaire ».

L'auteur, tout en poussant aussi loin que possible le développement mathématique de la théorie des phénomènes étudiés, insiste beaucoup sur l'aspect physique du sujet traité; tous les résultats expérimentaux importants sont indiqués et discutés.

Le livre est d'un style clair, bien traduit et d'une présentation soignée. Nul doute que cette étude dont plusieurs chapitres sont inédits, vient à son heure et intéressera un grand nombre de lecteurs.

L.R.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. Emschwiller
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal 1er trimestre 1956. — No 21.488. — Le Gérant : M. Blin.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés par de courts extraits par matières tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle signale, chaque année, plus de 100.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes;
— la seconde, aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires;
— la troisième, à la philosophie. (Cette dernière partie paraît trimestriellement.)

Des TIRAGES A PART sont mis, en outre, à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION du C. N. R. S. fournit également la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie.

Depuis le 1er juillet 1954, le CENTRE DE DOCUMENTATION du C. N. R. S. livre également chaque mois, sur microfilm une « REVUE DES SOMMAIRES DES PRINCIPAUX PÉRIODIQUES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES ».

Une liste des 250 revues photographiées est communiquée sur demande.

Cette revue s'adresse particulièrement aux chercheurs, ingénieurs, techniciens, aux établissements désirant une information extrêmement rapide.

BULLETIN ANALYTIQUE.

ABONNEMENT ANNUEL
(Y compris table générale des auteurs)

	France	*Etranger*
1re partie. — Mathématiques, Physique, Chimie, Sciences de l'Ingénieur	6.000 fr.	7.000 fr.
2e partie. — Biologie, Physiologie, Zoologie, Agriculture	6.000 fr.	7.000 fr.
3e partie. — Philosophie	2.500 fr.	3.000 fr.

TIRAGES A PART

	France	Etranger
1re PARTIE :		
Section I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUES	1.050 fr.	1.300 fr.
Section II. — ASTRONOMIE ET ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE	1.350 fr.	1.600 fr.
Section III. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — OPTIQUE — ÉLECTRICITÉ ET MAGNÉTISME	1.800 fr.	2.000 fr.
Section IV. — PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	900 fr.	1.150 fr.
Section V. — CHIMIE GÉNÉRALE ET CHIMIE PHYSIQUE	900 fr.	1.150 fr.
Section VI. — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	3.300 fr.	3.675 fr.
Section VII. — SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	2.250 fr.	2.500 fr.
Section VIII. — MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	1.050 fr.	1.300 fr.
2e PARTIE :		
Section IX. — BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.800 fr.	2.000 fr.
Section X. — MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.200 fr.	1.325 fr.
Section XI. — BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	3.300 fr.	3.675 fr.
Section XII. — AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	1.050 fr.	1.300 fr.
3e PARTIE		
SOCIOLOGIE	1.000 fr.	1.200 fr.

N.B. — Les abonnés aux TIRAGES A PART de la première ou deuxième partie du Bulletin Analytique peuvent recevoir la TABLE GÉNÉRALE DES AUTEURS aux conditions suivantes :

	France	*Etranger*
Première Partie	600 fr.	700 fr.
Deuxième Partie	600 fr.	700 fr.

REVUE DES SOMMAIRES DES PRINCIPAUX PÉRIODIQUES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES

	France	*Etranger*
ABONNEMENT ANNUEL	6.000 fr.	7.000 fr.

S'adresser au Secrétariat du CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S., 16, rue Pierre-Curie, Paris (5e). — C.C.P. Paris 9131-62